

Metall.

122⁴/₅

Metall, 1.22 y

Wibel

Metall, 1.22 y

Wibel

Mit 20 Gewerken und 2000 Mann in der Provinz...

Wibel ist ein, in der Provinz...

DAS
GEBIETH-KUPFER

UND
BOTHKUPFERERIE

IN
SÜDBAHN

LEBENS UND WIRTSCHAFTS

Dr. FERN. WILHELM

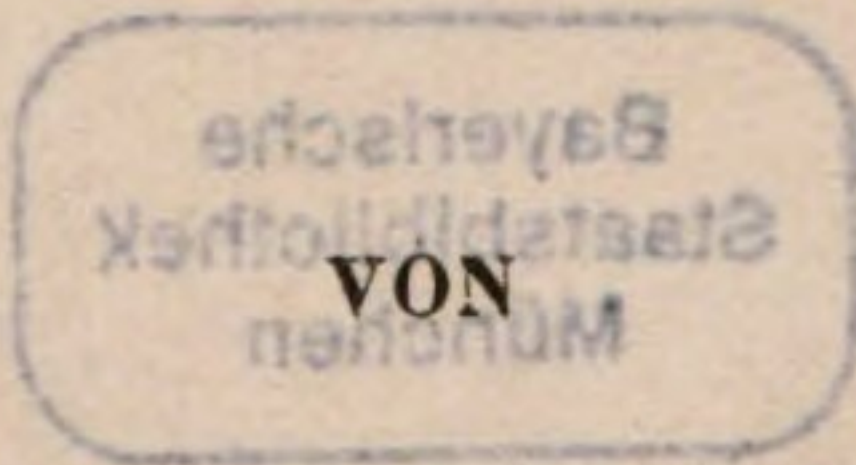
VERLAG
BONNEN STRASSE

1890

DAS
GEDIEGEN-KUPFER
UND DAS
ROTHKUPFERERZ
(KUPFEROXYDUL).

**CHEMISCH-GEOLOGISCHE UNTERSUCHUNGEN ÜBER DEREN BILDUNG
UND VORKOMMEN.**

EIN BEITRAG
ZUR
LEHRE VON DEN ERZLAGERSTÄTTEN


VON
Dr. FERD. WIBEL.

HAMBURG,
OTTO MEISSNER

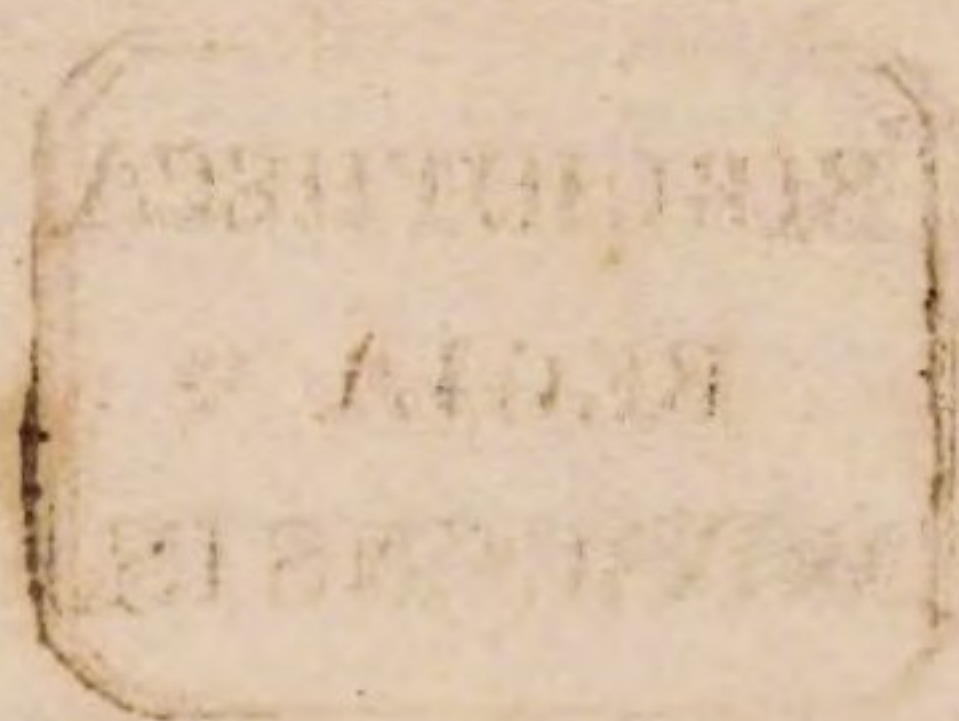
1864.

45 - Hg.



Bayerische
Staatsbibliothek
München

Gedruckt bei J. W. Wörmer.



Meinem Vater.



McIntire

V 6 1 6 1

V o r w o r t.

Auf den folgenden Blättern wird der Versuch gemacht, über die Bildung des Gediengen-Kupfer und Rothkupfererzes neue Anschauungsweisen zu allgemeinerer Geltung zu bringen und dadurch nicht allein das Vorkommen der beiden Erze auf den Lagerstätten, sondern auch die Metamorphose dieser selbst in umfassenderer Weise zu begründen. Bisher nur dunkel vermuthet und unklar ausgesprochen, erst durch *Suckow*, *Knop*, *Albr. Müller*, *Blum* und *Fr. Ulrich* für einzelne Fälle mit einiger Entschiedenheit behauptet, begegnen die Resultate meiner Untersuchungen dennoch so abweichenden allgemein herrschenden Ansichten, dass ich kaum gewagt haben würde, dieselben in zusammenhängender Form zu veröffentlichen, wenn ich nicht geglaubt hätte, mich strenger, als gewöhnlich bei geologischen Fragen geschieht, an thatsächliche Erfahrungen und Beobachtungen gehalten zu haben. Nicht weniger trug dazu das grosse Interesse, welches die Entwicklungsgeschichte eines der culturhistorisch bedeutungsvollsten Metalle erwecken muss, und die Meinung bei, dass uns grade hier die Natur die wahre Erkenntniss leichter gemacht hat, als bei den meisten anderen ihrer unorganischen Schöpfungen. Es muss dem sachverständigen Urtheile überlassen bleiben, zu entscheiden, ob diese meine Voraussetzungen richtige sind oder nicht; nur durch die möglichst ausführliche Begründung der alten wie der neuen Ansichten konnte ich mir die Berechtigung geben, auf ihnen weiterbauend einen besonderen Standpunct in der vielerörterten Frage einzunehmen. Damit mag man die häufig unvermeidlichen Wiederholungen und ausgedehnteren Erörterungen entschuldigen, darin zugleich den Grund finden, dass ich es vorzog, die Ergebnisse in einem abgeschlossenen Bilde zusammenzufassen, statt sie in einzelnen Abhandlungen den Lesern von Zeitschriften zur vorläufigen Begutachtung vorzulegen.

II

Hinsichtlich der im zweiten Abschnitt mitgetheilten Fundamentalversuche kann ich hier nur wiederholen, was ich auf S. 20 ausgesprochen habe. Der vierte und die folgenden Abschnitte mögen bei Manchem den Eindruck des Unvollständigen und des allzustrengen Ausschlusses selbst naheliegender Untersuchungen hervorrufen. Allein dagegen bringe ich in Erinnerung, dass es bei Aufzählung der Lagerstätten durchaus nicht auf eine monographische Vollständigkeit abgesehen war und dass es bei dem Umfange der vorhandenen Literatur nicht leicht sein konnte, zu entscheiden, wie weit in ihre nähere Schilderung einzugehen sei.

Ganz ferne musste ich den vielfachen Anlässen bleiben, die Bildung anderer nichtmetallischer Mineralien, denen wir in so grosser Mannigfaltigkeit auf den Erzstätten begegnen, zu besprechen. Selbst auf eine nähere Erörterung der gelegentlich betonten Umwandlung des Augits und der Hornblende in Epidot und Granat (S. 88 ff. u. 104) glaubte ich verzichten zu müssen, um nicht die ursprünglich gesteckten Grenzen dieser Arbeit willkürlich zu überschreiten.

Dasselbe gilt von den Kupferoxyd-Salzen und von den allgemeinen Folgerungen über das Vorkommen anderer, namentlich der edlen Metalle, welche ich kurz anzudeuten nicht scheute. Jene boten einige wohl zu beachtende Beweisgründe für die physikalischen Verhältnisse während der Umwandlungsprocesse; diese schlossen sich unmittelbar an die gewonnene Ueberzeugung, dass in dem Eisenoxydul eines der mächtigsten Agentien gegeben sei, dessen sich die Natur zu Reductionswirkungen innerhalb unseres Planeten bedient hat. —

Indem ich nur noch mein Bedauern darüber ausspreche, dass die zweite Auflage von *G. Bischof's* grossem Werke mir zu spät zukam, um nach Inhalt und Citaten berücksichtigt werden zu können, übergebe ich denn dieses Schriftchen der Oeffentlichkeit. Es sei derselben zu einer nachsichtigen Beurtheilung dringend empfohlen!

Hamburg, Juli 1864.

F. W.

I n h a l t.

	Seite
I. Die bisherigen Theorien über die Bildung des Gediegen-	
Kupfer	1
II. Versuche über die Reduction von Kupferoxyd-Salzen	
durch Eisenoxydul-Salze zu metallischem Kupfer oder zu	
Kupferoxydul	13
A. Kupfervitriol und Eisenvitriol	20
B. Kupfervitriol, Eisenvitriol und Alkalihydrat	24
C. Kupfervitriol, Eisenvitriol und Carbonate	30
D. Kupfervitriol, Eisenvitriol und Silicate	32
E. Kupfervitriol und Eisenoxydul-Silicate	42
F. Reduction von Kupferoxyd-Salzen durch Eisenoxydul-Salze auf trockenem	
Wege	46
G. Einwürfe gegen und Bestätigung für meine Versuche. Schluss. .	49
Anhang.	
I. Das Verhalten von Kupfer zu Kupfervitriol-Lösung in höherer Tem-	
peratur und bei höherem Druck	54
II. Reduction von Kupferoxyd-Salzen durch Manganoxydul-Salze .	58
III. Das Gediegen-Kupfer	60
A. Das Vorkommen des Kupfers im Allgemeinen	62
Palaeogene Bildungen	76
B. Das Kupfer auf Lagern, Stöcken und Gängen	76
Die Kupferlagerstätten des Ural-Gebirges	76
Die Kupferlagerstätten des Lake Superior	92
Das Kupfer auf den Erzlagerstätten Europa's	113
Cornwall	113
Ungarn und Siebenbürgen	117
Andere Fundstätten	120

	Seite
Das Kupfer auf den Erzgängen von Klein-Namaqualand und Damaraland in Süd-Africa	128
Das Kupfer auf anderen aussereuropäischen Lagerstätten	130
C. Das Kupfer in lokalen Absonderungen der Trias-Schichten (Helgoland)	132
D. Das Kupfer in eruptiven Gesteinen	135
E. Das Kupfer an Pseudomorphosen	138
F. Allgemeine Bemerkungen über das palaeogene Vorkommen des Kupfers	143
Neogene Bildungen	149
G. Das Kupfer im Kupferschiefer, „im alten Mann“ und an Grubenhölzern	150
Das Kupfer im Kupferschiefer	150
Das Kupfer im „alten Mann“ und an Grubenhölzern	152
IV. Das Rothkupfererz (Kupferoxydul)	159
A. Das secundäre Rothkupfererz	159
B. Das primäre Rothkupfererz	165
Lagerstätten von Chessy, Russland etc.	167
C. Das Rothkupfererz an Pseudomorphosen	168
V. Die Kupferoxyd-Salze	171
VI. Die Kupfererz-Lagerstätten. Schluss	175
Die metamorphen Kupfererz-Lagerstätten	178

Gediegen-Kupfer und Rothkupfererzes.

Gediegen-Kupfer und Hohlkupfererz.

des

Bildung und Vorkommen

über

Untersuchungen

Chemisch-geologische

I.

Die bisherigen Theorien über die Bildung des Gediegen-Kupfer.

Zahlreiche Beobachtungen an verschiedenen Orten haben zu der Erkenntniss geführt, dass die meisten Metalle, die wir in gediegenem Zustande im Mineralreiche antreffen, und darunter auch das Kupfer, zu den jüngeren Erzeugnissen der in der Erdrinde wirksamen Prozesse gehören. Man ist heut zu Tage allgemein von der Annahme der Möglichkeit, dass sie als solche in flüssigem Zustande aus dem Inneren hervorgequollen seien, selbst an denjenigen Localitäten zurückgekommen, wo die Massenhaftigkeit und Art ihres Auftretens auf den ersten Anschein zu Gunsten dieser Meinung sich entscheidet. Sobald man aber von einem Naturkörper eine secundäre Entstehung annimmt, wirft sich die doppelte Frage auf: *welches ist das Material gewesen, aus dem er gebildet worden, und durch welchen Process ging er aus diesem Materiale hervor?*

Die Beantwortung der ersten Frage ist für unsere Betrachtung, die sich ja auf die *Bildung des Kupfers* bezieht, von Vornherein durch ein allgemeines, aus einer grossen Reihe bekannter Thatsachen abgeleitetes Axiom so gut wie festgestellt. Dasselbe lautet: „Die Schwefel-Verbindungen derjenigen Metalle, welche nicht als Silicate im Nebengestein vorkommen, sind für uns die ältesten Verbindungen dieser Elemente.“¹⁾

Demnach erhält zugleich die zweite Frage die bestimmtere Fassung: „*Durch welchen Process oder durch welche Reihe von Processen ist aus den Schwefel-Verbindungen des Kupfers das gediegene Metall hervorgegangen?*“ und die Lösung der-

¹⁾ G. Bischof, Lehrbuch der chem. und physikal. Geologie II. 1865 u. 1903. Ich sehe hierbei von den nur localen vulcanischen Vorkommnissen ab, bei denen vielleicht Chlorkupfer das Primitivgebilde ist, aus welchen sich auf ähnlichem Wege wie beim Schwefelkupfer die übrigen Verbindungen ableiten.

selben ist also das Problem wie der meinigen, so auch der sämtlichen bisherigen Arbeiten.

Dass der Process, dessen Endproduct das gediegene Kupfer sein soll, ein *Reductionsprocess* sein muss, ergibt sich von selbst, und ebenso waltet kaum noch ein Zweifel darüber, dass derselbe unter Mitwirkung tropfbarflüssigen Wassers Statt hatte, welches zunächst bestimmte Oxydationsstufen des Kupfers oder eine Lösung seines schwefelsauren Oxyd-Salzes herstellte. Welcher Art aber die *reducirenden Kräfte und Agentien* gewesen seien, darüber herrschen noch jetzt die abweichendsten Meinungen, und es sei mir zumal des besseren Verständnisses späterer Bemerkungen halber gestattet, die hauptsächlichsten und gangbarsten derselben kurz anzuführen.

Um nach der „Bildung“ des Kupfers in der Natur zu fragen, musste man sich, wie wir eben sahen, über seinen secundären Character klar geworden sein. Als aber diese Erkenntniss gewonnen, hatte man inzwischen eine Reihe von Beobachtungen gemacht, welche die deutlichsten Fingerzeige für die Beantwortung jener Frage zu geben schienen. Man hatte Gediengen-Kupfer als Ueberzug auf Fischüberresten des Kupferschiefers (von Riechelsdorf) gefunden, man hatte die postdiluviale Bildung desselben im „alten Mann“ des Rammelsberges bei Goslar und die fast unter unseren Augen stattfindende Absonderung an Grubenhölzern mehrerer Bergwerke beobachtet, während andererseits die Chemie vielfache Belege dafür geboten, dass organische Substanzen, wie auch Kohle im Stande wären, aus Lösungen der Kupferoxyd-Salze das Kupfer als Metall niederzuschlagen. Da nun im Mineralreiche das Kupfer häufig in Sedimentgebilden oder wenigstens deren Nähe angetroffen wird, so lag es nahe, für die Bildung desselben die Theorie aufzustellen, welche ich im folgenden die *organische Theorie* nennen will, derzufolge *aus den vitriolescirten Schwefelkupfer-Erzen, d. h. also aus der Lösung von schwefels. Kupferoxyd durch Zufuhr organischer Substanzen das Kupfer metallisch gefällt worden wäre.* — Auch *Bischof* scheint dieser Ansicht zugeneigt zu sein, indem er auf das Vorkommen des Kupfers im Serpentin hinweist, bei dessen Bildung viele organische Substanzen gegenwärtig gewesen seien (a. a. O. II. 2073), oder geradezu eines solchen Bildungsweges gedenkt (S. 1923).

Es ist indessen klar, dass bei einer grösseren Berücksichtigung der paragenetischen Verhältnisse auf Lagern und Gängen der eben

geschilderte Process in gewissem Sinne nicht befriedigte, weil er keinerlei engeren Zusammenhang zwischen dem Metalle und seinen fast überall gleichen Begleitern erkennen liess. So gab denn namentlich das so häufige Vorkommen des Eisenoxyds, welches aus dem etwa vorhandenen Kupferkies durch höhere Oxydation des primär gebildeten schwefels. Eisenoxydul entstanden sein konnte, Anlass, in diesem Salze das Reductionsmittel für die Lösung des Kupfervitriols zu statuiren. Kannte man ja seine Wirkung in dieser Richtung aus mehreren Beispielen in der Chemie! Auf diese Weise bildete sich schon frühe die Anschauung aus, dass das *metallische Kupfer durch Eisenoxydul aus seiner schwefels. Oxyd-Lösung gefällt worden*, eine Anschauung, welche ich kurz als die *Eisenoxydul-Theorie* bezeichnen und als deren Gewährsmann ich z. B. *Breithaupt* nennen will.²⁾ Sie blieb aber vorläufig wenig mehr als eine blossе Hypothese; denn es gelang nicht, jene Reduction experimentell auszuführen, und erst die genauere Erforschung der pseudomorphen Bildungen gab einen Stützpunkt für dieselbe, auf Grund dessen auch *Blum*³⁾ sich für ihre Wahrscheinlichkeit aussprach.

Suckow, der in dieser Richtung weiter forschte, gründete alsdann auf das Zusammenvorkommen von Eisenspath, Brauneisenstein, Ziegelerz und Kupfer die Ansicht, dass das *Eisenoxydul-Bicarbonat* das *Kupferoxydul* zu *Kupfer* reducirt, sich selbst aber unter *Entbindung der Kohlensäure* zu *Eisenoxyd* (*Brauneisenstein*) oxydirt habe.⁴⁾ Auch hier fehlen indess experimentelle Belege und überdies bleibt die Abkunft des *Kupferoxyduls* aus den kiesigen Kupfererzen in Dunkel gehüllt. Es kann mithin diese *Suckow'sche Theorie* nicht den im Grossen und Ganzen, sondern nur einen lokal wirksam gewesenen Process umfassen. Für jenen Zweck müssen wir stets entweder auf die *Kupferoxyd-Lösungen* der vitriolescirten Schwefel-Erze recurriren, oder aber einen besonderen Bildungsweg des *Kupferoxyduls* feststellen können. Diesen beiden Bedingungen sucht nun neuerdings *Knop* zu genügen.⁵⁾ Indem er durch Versuche thatsächlich belegt, dass aus der Lösung von schwefels. *Kupferoxyd* und schwefels. *Eisenoxydul* durch Zu-

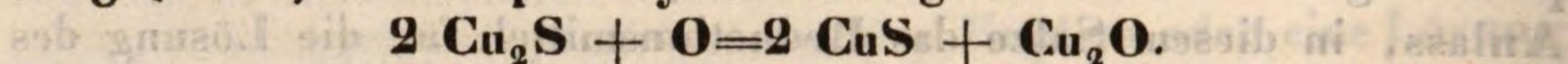
²⁾ A. Breithaupt, Paragenesis der Mineralien, S. 183.

³⁾ J. R. Blum, Pseudomorphosen des Mineralreichs, S. 20.

⁴⁾ G. Suckow, Die Verwitterung im Mineralreiche, S. 186.

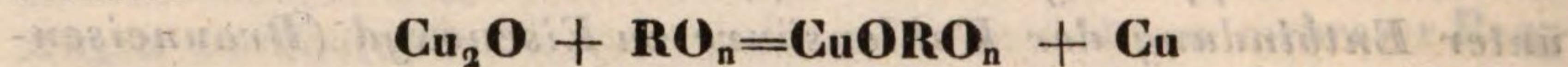
⁵⁾ A. Knop, Ueber die Kupfererz-Lagerstätten von Klein-Namaqualand und Damaraland, ein Beitrag zur Entwicklungsgeschichte der Kupfererze. Leonhard und Bronn, N. Jahrb. f. Min. 1861. S. 513 ff.

satz eines kohlens. Alkali Kupferoxydul [in Form von $(\text{Cu}_2\text{O} \cdot x \text{HO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot y \text{HO})$] gefällt werde, dass also kohlens. Eisenoxydul dem Kupferoxyd so viel Sauerstoff entzieht, um Eisenoxyd zu bilden; indem er ferner die Vermuthung ausspricht, dass aus dem Kupferglanz (Cu_2S) durch Einwirkung von Sauerstoff Kupferindig (Cu S) und Kupferoxydul hervorgehe:



indem er so der *Suckow'schen* Theorie das verlangte Substrat liefert, behauptet er andererseits mit Entschiedenheit, dass das Kupferoxydul nun nicht weiter durch Eisenoxydul-Lösung reducirbar sei und keinesweges Kupfer geben könne. *Knop* sieht sich daher veranlasst, eine Anschauungsweise, welche bisher nur zur Erklärung einzelner Erscheinungen angewendet worden, zu allgemeinerer Gültigkeit zu erheben. *Bischof* (a. a. O. H., 1339 u. 2047) führte nämlich bei Gelegenheit der Pseudomorphosen von Brauneisenstein nach Rothkupfererz, die bisweilen einen Kern von Gediengen-Kupfer führen, wie auch für die Pseudomorphosen von Kupfer nach Kupferoxydul die Meinung an, dass in beiden Fällen das Kupferoxydul durch Einwirkung freier Kohlensäure in Kupfer und kohlens. Kupferoxyd verwandelt und letzteres weggeführt worden sei.

Auf diese aus der Chemie bekannte und durch das einfache Schema



ausgedrückte Zersetzung bezieht sich auch *Reuss* bei Besprechung der Kupfer-Bildung im Erzengel-Gabriel-Stollen bei Graslitz im Erzgebirge ⁶⁾ und ebenso macht z. B. *R. Ludwig* zur Erklärung des in Spalten des Kupferrothes auftretenden Kupfers der Lager bei Nischni-Tagilsk von jener Zersetzung mittelst Kohlensäure oder Kieselsäure Gebrauch. ⁷⁾ *Knop* will nun diese von ihm auch experimentell (S. 539 u. 548) belegte Entstehungsweise des Kupfers in ausgedehnter Weise auf die Deutung der natürlichen Vorkommnisse dieses Metalles anwenden und fasst seine Theorie in Folgendem zusammen (S. 546):

„Kupferkies und die Buntkupfererze bilden durch Oxydation unter dem Einflusse der Atmosphärien Kupfer- und Eisen-Vitriol, welche durch die Bicarbonate der Alkalien oder alkal. Erden aus dem verwitternden Nebengestein umgesetzt

⁶⁾ A. Reuss, Leonhard und Bronn, N. J. 1861. S. 181.

⁷⁾ R. Ludwig, Geogenische und Geognost. Studien auf einer Reise durch Russland und den Ural. Darmst. 1862. S. 174.

werden zu *Eisenoxydhydrat* und *Kupferoxydulhydrat*, welches letztere sich im Laufe der Zeit zu *Rothkupfererz* concentrirt. Fernere Einwirkung freier *Kohlensäure* oder *Schwefelsäure* zerlegt das *Rothkupfererz* alsdann in *Gediegen-Kupfer* und *kohlens. oder schwefelsaures Salz*.“

Diese *Knop'sche Theorie* setzt also, gleich der *Suckow'schen*, die Bildung des *Rothkupfererzes* (Cu_2O) voraus, lässt nur dieses mittelst *Eisenoxydul* entstehen und stellt für den eigentlichen Ursprung des Kupfers eine neue Ansicht auf, welche wir kurz als die *Säuren-Theorie* bezeichnen können.

Gehen die drei bisher erörterten Theorien, die organische, die *Eisenoxydul-Theorie Suckow's* und die *Säuren-Theorie Knop's*, von der Grundlage aus, dass die bei der Entstehung des Kupfers wirkenden Reductionskräfte einfache chemische Verwandtschaftskräfte gewesen seien, so findet man in der Literatur neben anderen Anschauungen beispielsweise auch die repräsentirt, welche die galvanischen Ströme des Erdinneren zur Erzeugung des Metalles aus den Lösungen seiner Salze als thätig betrachtet. Einer solchen *galvanischen Theorie* huldigen z. B. *Foster* und *Whitney* bezüglich der Lagerstätten des Lake Superior, während *Fritsch* in Betreff dieser zwar nicht an electrolytische Processe glaubt, aber sonst eine electrolytische Bildung des Kupfers im Mineralreiche für sehr wahrscheinlich hält.⁸⁾

R. Ludwig, welcher in seinen Geogenischen Studien für die Entstehung der (primitiven) Schwefelkupfer-Erzlagerstätten die Mitwirkung vegetabilischer und animalischer Körper im umfassendsten Sinne zu begründen sucht, spricht hinsichtlich der Bildung des metallischen Kupfers aus ihnen die verschiedensten Meinungen aus. Bei der Schilderung des Dëxbacher Erzlagers im Rieselschiefer glaubt er, dass durch die schwachen *hydroelectrischen Strömungen* im Erdkörper namentlich aus Kupferglanz und Kupferindig *Gediegen-Kupfer* und *Rothkupfererz* gebildet worden, und hebt sodann hervor, dass die hydroelectrische Säule Kupfer in *Rothkupfererz* verwandle (a. a. S. 164). Um das Vorkommen des *Ged.-Kupfer* innerhalb der im Thone liegenden Brauneisenstein-Geoden von Nischni-Tagilsk, welche ursprünglich mit kupferkies-

⁸⁾ K. v. Fritsch. Ueber die Mitwirkung electricer Ströme bei der Bildung einiger Mineralien. Inaug. Diss. Göttingen, 1862. S. 35 ff. Vgl. auch E. de Beaumont in B. Costa Gangstudien I., 431.

haltigem Schwefelkies erfüllt waren, zu erklären, stellt er die *neue* Vermuthung auf, dass „bei der Umwandlung der Schwefelmetalle in Brauneisenstein und der Abscheidung des Schwefels sich das Kupfer als der am schwersten oxydirbare Bestandtheil in gediegenem Zustande ansammelte“ (S. 172), eine Vermuthung, die indess kaum Beifall finden wird. Ausserdem zieht er, wie bereits erwähnt, die Säuren-Theorie zur Deutung von Kupfer-Vorkommnissen heran, und spricht endlich an mehreren Stellen in allgemeineren und weniger verständlichen Worten von „verschiedenen und sehr abweichenden Processen“, deren Erfolg die Abscheidung auch des Kupfers sein soll (S. 170, 174).

Alle einzelnen sonst hie und da ausgesprochenen Vermuthungen — denn nur solche sind es — hier zu erwähnen, liegt ausserhalb des Zweckes dieser Blätter. Ich beschränke mich auf das bisher Mitgetheilte, welches überdies den heutigen Stand unserer Frage characterisirt, und will einige allgemeine Bedenken chemischer und geognostischer Art gegen die allseitige Gültigkeit der aufgestellten Theorien um so weniger zurückhalten, als dadurch die Berechtigung zu neuen Untersuchungen und Betrachtungen deutlich erhellt.

Hinsichtlich der *galvanischen Theorie* glaube ich mich kurz ablehnend verhalten zu dürfen, da bei der grossen Mannichfaltigkeit der Electromotoren wie der galvanischen Leiter in den oberen Schichten unseres Planeten wohl kaum irgendwo solche Verhältnisse der Richtung und Intensität galvanischer Ströme resultiren, dass sie den chemischen Affinitätskräften vergleichbare Wirkungen hervorbringen könnten.

Eine um so eingehendere Betrachtung erheischt dagegen die *organische Theorie*, weil, abgesehen von den schon berührten experimentellen Beweisen, die ganze Reihe der Processe, welche die anderen Theorien für die Herstellung des Kupfers und Kupferoxyduls verlangen, hier auf einen einzigen, nur an Stärke verschiedenen Process zurückgeführt zu werden vermöchte. Denn wir wissen ja, dass organische Substanzen bald Kupferoxydul, bald Kupfer aus den Lösungen der Oxyd-Salze fallen. Allein dennoch schliesse ich mich dem Ausspruche *Knop's* (a. a. O. S. 544) aus voller Ueberzeugung an, dass es „trotz der allgemeinen Verbreitung organischer Substanzen doch sehr problematisch erscheinen dürfte, ob ein solcher Process es ist, welcher die grosse Verbreitung des gediegenen Kupfers in der Erdrinde zur Folge hat, und ob er die vorwaltende Ursache der Entstehung dieses Metalles sein könne.“

Die Massenhaftigkeit seines Vorkommens z. B. am Lake Superior, wo die Gesteine kaum bemerkbare Spuren organischer (kohlig) Bestandtheile enthalten, zwingt sicherlich zu einer anderen Erklärung. Ausserdem aber möchte ich darauf hinweisen, dass die das Kupfer begleitenden Mineralkörper, vor allem das Eisenoxyd, eine ausserordentlich lebhafte Oxydationsthätigkeit bei der Bildung anzeigen, dass es also, da noch so viel freier Sauerstoff vorhanden gewesen, kaum begreiflich wäre, warum die organischen Substanzen sich grade des im Kupferoxyd gebundenen bemächtigen sollten.⁹⁾

Freilich führt man hier die vielfältigen Belege und Beobachtungen entgegen, deren oben beiläufig gedacht worden. Allein auch hier wird eine nähere Prüfung, wie ich glaube, den Beweis liefern, dass man dieselben zum Theil überschätzt hat.

Unbestreitbar sind die Thatsachen der Chemie, die Reduction der Kupferoxyd-Lösungen durch Kohle, wie sie z. B. durch die Entfärbung jener angedeutet, oder durch die Versuche *Moride's*¹⁰⁾ augenscheinlich gemacht wurde; die gleiche Reduction durch eigentliche organische Substanzen (Zucker, Weinsäure etc.); endlich die schönen Versuche *Sénarmont's*¹¹⁾, denen zu Folge Kupferoxydsalzlösungen, mit verbrennlichen Stoffen in Röhren eingeschmolzen und auf 150–250° erhitzt, das Kupfer in Blechen oder Fäden abscheiden. — Dies Alles unterstützt die *Möglichkeit* eines Reductionsprocesses durch organische Substanzen. Auch das Vorkommen des Kupfers auf Fischresten (s. o.) mag man noch zu Gunsten

⁹⁾ Dieser Einwand scheint mir um so schlagender, als das allbekannte Vorkommen des Eisenkies in der Nähe organischer Substanzen die leichte Reducirbarkeit der Eisenvitriollösung beweist, die ja dann auch hier hätte statthaben müssen. Ganz zu schweigen davon, dass man als Beweis für die kräftige Reductionswirkung organischer Substanzen das gediegene Eisen *Bahr's* anführte, ohne zu bedenken, dass man dann ohne Zuziehung neuer Hypothesen um so mehr erwarten dürfte, mehr Eisenoxydul als Eisenoxyd in der Nähe des Kupfers zu finden. Nehmen wir hiezu noch die Beobachtungen *Kuhlmann's* und *Thénard's*, (Liebig und Kopp, Jahresber. 1858, 56 und 1861, 94), denen zufolge das Eisenoxyd förmlich ein Sauerstoff-Träger für organ. Substanzen ist, so müssen wir, die enge Beziehung zwischen Kupfer und Eisenoxyd in der Natur zugestanden, die Möglichkeit einer Reduction durch organische Substanzen bei Gegenwart von so viel Eisenoxyd entschieden bestreiten.

¹⁰⁾ Moride, Compt. rendues. XLI. 1855. S. 605. Man übersehe aber nicht, dass die Kohle, mit der aus der sauren Kupfervitriol-Lösung metall. Kupfer gefällt wurde, *weissglühend* war.

¹¹⁾ H. de Sénarmont, Annales de chim. et phys. [3] XXXII. 1851. S. 140.

desselben anführen, obschon *Bronn* ¹²⁾ sagt, es sei „**allem Anschein nach aus Kupferkies entstanden**“, was nach meiner Ansicht eine Bildung mittelst organischer Materie mindestens überflüssig macht, wie denn ja auch in den unzweifelhaft auf jenem Wege entstandenen Schwefelkupfer-Erzlagerstätten des Kupferschiefers das Auftreten von Ged.-Kupfer zu den Seltenheiten gehört. Eine, wie ich glaube, ganz unverdiente Bedeutung aber hat man einer Reihe anderer Beobachtungen beigelegt; nämlich der scheinbaren Reduction von Kupferoxyd-Lösungen durch Holz. Zwar äussert sich *Bischof*, der aus einer lange in hölzernen Gefässen aufbewahrten, verdünnten Kupfervitriol-Lösung eine $2\frac{3}{4}$ Pfund wiegende compacte Masse metallischen Kupfers sich abscheiden sah, dahin: „**Ohne Zweifel wurde dieses Kupfer durch das Holz reducirt**,“ (a. a. O. II. 2046 und 2073); allein ich muss doch trotz dieser und ähnlicher Beobachtungen von *Wagner* ¹³⁾ und *Clement* ¹⁴⁾ einige Zweifel aussprechen. Zunächst gründen sich dieselben auf die allbekannte Thatsache, dass Kupfervitriol-Lösung grade zur Conservirung des Holzes als ein sehr brauchbares Mittel sich erwiesen hat. Freilich ist es ein Unterschied, ob man die eiweissartigen Bestandtheile des Holzes oder die Cellulose selbst als die reducirenden Agentien betrachtet, und man könnte eben jene Reductionen den ersteren Stoffen zuschreiben, zumal bei den zur Conservirung angewandten Methoden das Abdämpfen des Holzes die Entfernung derselben zum Zweck hat, aber schon *Clement* hat auf eine ganz andere Ursache hingedeutet. Er sieht den Grund jener Metallabscheidungen in einem Gehalt der Kupfervitriol-Lösung an schwefelsaurem Kupferoxydul, und er wird darin durch eine Bemerkung *Ludwig's* unterstützt, welcher (a. a. O. S. 174) sagt: „**In den Krystallisationsgefässen der Kupfervitriolfabriken fällt bekanntlich öfters, indem beim Vitriolisationsprocesse entstandenes schwefelsaures Kupferoxydul sich in schwefelsaures Kupferoxyd umwandelt, gediegen Kupfer zu Boden.**“ ¹⁵⁾ Und mag einerseits hierin wirklich die Erklärung

¹²⁾ H. G. Bronn, Handbuch einer Geschichte der Natur, II. S. 715.

¹³⁾ Gmelin, Handbuch der Chemie (5te Aufl.) III., 376.

¹⁴⁾ Clement, Ann. de chim. et phys. 1824. S. 440.

¹⁵⁾ Vgl. auch Graham-Otto, Lehrb. d. Chemie. II. Band, III. Abth. S. 137. Merkwürdigerweise hat Bischof in seiner ersten Mittheilung (Poggendorff, Ann. III. 195) grade dieselbe Ansicht nicht nur ausgesprochen, sondern insofern experimentell belegt, als er in dem Kupfervitriol, aus welchem das Metall sich abschied, einen Gehalt an Kupferoxydul nachwies. Wodurch ist B. zu einer Aenderung seiner Meinung veranlasst worden?

für alle obigen Beobachtungen liegen, so wird andererseits durch die Natur selbst die Unwahrscheinlichkeit einer Reduction von Kupferoxyd-Salzen durch Holz bestätigt. Denn wie wollte man es sonst deuten, dass in den von Schwefelkupfer, Malachit, Lasur, Gyps und Kohle durchzogenen vererzten Holzstämmen der russischen Ural-Gouvernements „niemals die geringste Spur von gediegenem Kupfer“ beobachtet wurde? ¹⁶⁾ Es hat ja, wie das Vorkommen der Carbonate und des Gypses beweist, keineswegs an Substanzen gefehlt, welche die Schwefelsäure wegführten und dadurch einer Rückbildung *allen* Kupferoxyd-Sulfats zu Schwefelkupfer vorbeugten! Wenn man aber ferner die häufigeren Wahrnehmungen der Kupfer-Abscheidung an alten Grubenhölzern als Stütze für die Reduction durch das Holz heranzieht, so kann ich nicht umhin, auf die wesentliche Verschiedenheit dieser Erscheinung mit den übrigen aufmerksam zu machen. In den Kupfer-Bergwerken sind bekanntlich die Grubenwasser mit Lösungen von Eisenoxydul- und Kupferoxyd-Sulfaten beladen. Das Holz, mit dem sie in Berührung kommen, ist also der dreifachen Einwirkung des fließenden Wassers, des Eisenvitriols und des Kupfervitriols ausgesetzt. Nun lehren uns aber die Erfahrungen über die Conservirung des Holzes, dass einerseits schon das fließende Wasser die Eiweiss-Bestandtheile entfernt, andererseits aber auch die Eisenoxydul-Salze die gleiche Eigenschaft wie der Kupfervitriol besitzen, das Holz vor Fäulniss d. h. Zersetzung zu bewahren. Mag dieselbe auf der Bildung einer unlöslichen Verbindung mit jenen Körpern, oder auf anderen Gründen beruhen ¹⁷⁾; jedenfalls ist es sehr wahrscheinlich, dass schon die Entstehung unlöslichen basisch schwefelsauren Eisenoxyds die unmittelbare Berührung zwischen Kupfervitriol und jenen zersetzenden Substanzen hindern wird. Es scheint mir daher an denjenigen Grubenhölzern, wo die Metallabscheidung sicher *nicht* durch etwa später weggerostetes Eisen veranlasst wurde, der Grund für dieselbe in einem andern Processe als der Reduction durch die Holzsubstanz gesucht werden zu müssen. Ich werde hierauf später

¹⁶⁾ Wangenheim v. Qualen, Bulletin de la Soc. des naturalistes de Moscou. 1862. II. S. 618 ff.

¹⁷⁾ Die conservirende Wirkung des Kupfervitriols beruht nach neuerdings von König (Dingler, Polyt. J. Bd. 160. S. 48) angestellten Versuchen auf der Entstehung eines bas. Kupferoxyd-Salzes, welches durch die harzigen Bestandtheile des Holzes zurückgehalten wird (CuO-Resinat?), und auf der Löslichkeit der Albuminate im Kupfervitriol.

noch einmal kurz zurückkommen, hoffe aber schon durch vorstehende Bemerkungen darauf hingewiesen zu haben, dass es wohl der Mühe werth wäre, die bis jetzt bekannt gewordenen Belegstücke für die Kupfer-Abscheidung an Grubenhölzern einer gründlichen Untersuchung zu unterziehen.

Die *Suckow'sche Eisenoxydul-Theorie*, welche mehr Rücksicht auf die paragenetischen Mineralien des Kupfers nimmt, leidet trotzdem an manchen Mängeln. Der erste ist der, dass dieselbe vom Kupferoxydul ausgeht und also die Ableitung dieser Substanz aus den Schwefelkupfer-Erzen unberücksichtigt lässt, was um so mehr in die Wagschaale fällt, als wir auf die Thätigkeit eines anderen früheren Reductionsprocesses schliessen müssten. Ein weiterer Mangel ist die nothwendige Gegenwart von Carbonaten, sei es als Eisenoxydul-Carbonat, sei es als Alkali-Carbonat, welches aus etwa hinzutretender Eisenoxydul-Lösung das erstere fällen würde; denn es wird dadurch die Erklärung mancher Kupferlagerstätten, wo die vorhandenen Carbonate des Eisens, Kupfers oder der Erden in keinem Verhältnisse zur Masse des gediegenen Kupfers stehen, erschwert, wenn nicht unmöglich gemacht. Zudem aber hat *Suckow* die „ähnlichen Erscheinungen an chemischen Präparaten,“ deren er zur Stütze gedenkt, ganz unerwähnt gelassen und also die experimentellen Belege verschmährt. Dies ist deshalb zu bedauern, weil *Knop*, wie schon angeführt, durch das negative Ergebniss des Gegenversuches, künstliches Kupferoxydulhydrat durch Eisenoxydul-Carbonat zu reduciren, die chemische Unmöglichkeit jener Theorie zu beweisen glaubt. Ich muss indess bemerken, dass ich *Knop's* Einwand nicht für einen entscheidenden ansehen kann. Er stellte jene Versuche so an (S. 543), dass er Kupferoxydulhydrat mit frisch und aus verdünnter Lösung gefälltem Eisenoxydul-Carbonat unter gewöhnlichen Verhältnissen zusammenbrachte, und er beobachtete keine Einwirkung. Nun meine ich aber, dass es wohl möglich wäre, eine solche würde in höherer Temperatur eintreten, da durch diese die Verwandtschaft des Eisenoxyduls zum Sauerstoff erhöht, diejenige zur Kohlensäure erniedrigt wird. Ebenso könnte wohl die Berührung der beiden betreffenden Körper *im Augenblick ihrer eignen Bildung* die Reduction des einen durch den andern veranlassen. Aus dem *Knop'schen* Fundamentalversuche selbst geht ja die reducirende Kraft des Eisenoxydul-Carbonats auf Kupferoxyd-Salze hinreichend hervor und in einem besonderen Versuche glaubt *Knop* überdies nachgewiesen zu haben, dass Eisenoxydul-

hydrat aus Kupferoxydhydrat *metallisches Kupfer* zu reduciren vermag. Ehe also Jenes nicht entschieden, möchte ich auch die Suckow'sche Theorie nicht ganz verworfen sehen.

Knop's Säuren-Theorie gibt unzweifelhaft das vollständigste und bis jetzt klarste Bild der Ableitung des Kupfers und seiner Erze aus den Schwefelmetallen. Dennoch aber kann ich auch hier einige Bedenken nicht unterdrücken, sobald man derselben eine mehr als locale und vereinzelte Wirksamkeit zuschreiben will. Zur Fällung des *Knop'schen* „Kupferpecherzes“ muss der Zutritt von Alkali-Carbonaten zu den Vitriol-Lösungen angenommen werden, und die schliessliche Bildung des Kupfers aus Kupferoxydul verlangt *freie Säure*, sei es Kohlensäure, sei es gar Schwefelsäure. Liegt aber darin nicht ein Widerspruch resp. die Nothwendigkeit neuer hypothetischer Annahmen, zumal wenn man nicht *Bischof's* Meinung beitrifft, die schwächere Kohlensäure könne auch in diesem Falle in längerer Zeit bewirken, was stärkere Säuren in kürzerer hervorbringen (S. 2046), sondern glaubt, dass dann alles Kupfer zu Kupferoxyd-Carbonat verwandelt werden würde? Auch hievon abgesehen scheint es mir indess gradezu unmöglich, grosse Kupfer-Massen und -Lager auf diesem Wege entstanden zu denken. Woher sollten jene Quantitäten freier Säure kommen? Musste nicht die Umwandlung des primären Kupferoxyduls von Aussen nach Innen erfolgen, und hat man innerhalb des Kupfers Massen von Kupferoxydul gefunden, die dem entsprächen? Ist nicht vielmehr die Auflagerung desselben auf dem Kupfer der fast überall beobachtete Fall? Genug! auch dem *Knop'schen* Reductionsprocesse vermag ich nur in einzelnen Localitäten, besonders auf einzelnen Gangvorkommnissen des Kupfers, die Möglichkeit seiner Thätigkeit zuzuerkennen.

Von den sämtlichen bisher aufgestellten Theorien steht also meiner Meinung nach keine völlig geschützt gegen gegründete Einwände da, und wenngleich im Vorigen nur einige der hauptsächlichsten laut wurden, so wird doch der Versuch, eine allseitig sichere Anschauung über die Bildung des Gediengen-Kupfer aus der Natur und aus experimentellen Untersuchungen abzuleiten, schon jetzt an Interesse gewinnen.

Aber wie einerseits an Interesse, so andererseits auch an Schwierigkeiten mannigfaltigster Art! Denn eine Theorie, welche die Entstehung eines Mineralkörpers innerhalb der Erdrinde zu erklären unternimmt, hat — darüber wollen wir uns beim Beginne unserer eigentlichen Forschungen klar sein — nicht weniger als den vier folgenden Bedingungen zu genügen:

1) Sie muss die *innere chemische Möglichkeit* besitzen und für dieselbe eine geeignete experimentelle Begründung nachweisen können d. h. sie muss beweisen, dass hinsichtlich des ursprünglichen Materiales und der Zersetzungsproducte eine Analogie zwischen Natur und Experiment Statt hat, die nur in den Massen- und Zeit-Wirkungen ihre Grenzen findet.

2) Die *physikalischen Verhältnisse* (Temperatur, Lösung etc.), unter welchen die erste Bedingung erfüllt wurde, dürfen den geognostischen Umständen, unter welchen sich der Mineralkörper vorfindet, nicht widersprechen.

3) Die Art und Weise des Vorkommens des Körpers selbst, wie auch besonders der *paragenetischen Mineralien* muss in engste Beziehung zu dem angenommenen Bildungsprocesse des ersteren gebracht werden können und muss ebenso der Bedingung 2) Genüge leisten.

4) Die aufgestellte Theorie muss in möglichstem Einklange mit dem Fingerzeige stehen, den uns in Bezug auf den Bildungs-Process die Natur selbst durch die *Pseudomorphosen* gegeben hat.

Und wenn also das Ziel, welches wir zu erreichen hoffen, eine feste endgültige Begründung einer neuen Bildungstheorie des Gediengen-Kupfer ist, so haben wir zuvörderst aus dem chemischen Verhalten einer gewissen Zahl von Körpern die Möglichkeit einer solchen, und sodann aus physikalisch-geognostischen, mineralogisch-paragenetischen und pseudomorphotischen Studien an der Natur selbst die wirkliche Thätigkeit des zu Grunde liegenden Processes abzuleiten. Diese hier angedeutete Art der Beweisführung wird zugleich der zweckmässigste Weg sein, den wir bei den nachfolgenden Betrachtungen einschlagen.

II.

Versuche über die Reduction von Kupferoxyd-Salzen durch Eisenoxydul-Salze zu metallischem Kupfer oder zu Kupferoxydul.

Aus den über die Entstehung *metallischen Kupfers*, soweit dieser Gegenstand in das Gebiet chemisch-geologischer Untersuchungen fällt, bekannt gewordenen Ansichten und Versuchen geht hervor, dass mehrere Forscher, entweder nur andeutend oder eingehender ausgeführt, in dem Eisenoxydul das Reductionsmittel für die Kupfer-Verbindungen vermuthet haben, sei es nun, dass dasselbe bereits vorhandenes Kupferoxydul zu Metall reducire (*Suckow*), sei es, dass es aus den Kupferoxyd-Salzen Kupferoxydul abscheide (*Knop*). Neben manchen andern leicht ersichtlichen Gründen hat diese Annahme die grosse Einfachheit für sich, dass bei der Vitriolisation der Schwefel-Kupfererze, die wir ja für Primitivbildung halten müssen, das Reductionsmittel selbst zugleich mit in der Lösung vorhanden ist, dass man also nach einem solchen nicht erst zu suchen, für seinen Zutritt keine Hypothesen aufzustellen braucht. Freilich hat man es in dieser ersten Phase des gesammten Processes mit den schwefelsauren Lösungen der beiden Oxyde zu thun und von ihrer Wechselwirkung ist Nichts bekannt; dagegen hat es *Knop* durch Versuche bewiesen, dass durch Hinzutreten gelöster Carbonate ein Gemenge niederfällt, welches Kupferoxydul enthält, ja dass, wenn man annehmen dürfte, es seien unter Umständen alkalische (freies Kali oder Natron haltende) Flüssigkeiten vorhanden gewesen, sogar *metallisches Kupfer* entstehen kann. Es würde somit in der zweiten Phase entweder schon das Metall oder jedenfalls die niedrigere Oxydationsstufe erzeugt werden, aus welcher letzterer alsdann in der dritten Phase das Metall hervorginge.

Diese *Knop'schen* Versuche ¹⁾ sind, so weit mir bekannt, die ersten, welche der so wichtigen als interessanten Frage über die Bildung des natürlichen Kupfers auf *synthetischem* Wege eine Beantwortung zu geben unternehmen, und sie verdienen als solche unsere besondere und gewissenhafte Berücksichtigung. Der wichtigste von ihnen ist unzweifelhaft derjenige, wo durch Wechselwirkung frisch-gefällten FeOxHO auf eben solches CuOyHO unmittelbar metallisches Kupfer in Form eines „*Spiegels am Glase*“ erhalten wurde (S. 543). Derselbe ist somit auch der passendste Ausgangspunct meiner Untersuchungen, und ich theile mit, was ich bei der Wiederholung desselben beobachtete.

Wiederholung des *Knop'schen* Versuches.

1. *Versuch.* Ein Gemenge der Lösungen von CuOSO_3 und FeOSO_3 wurde mit KOH gefällt, und blieb dann in einem geschlossenen Glase über ein Jahr stehen.

Es hatte sich in dieser Zeit die Flüssigkeit fast völlig entfärbt, ein starker brauner Niederschlag bedeckte den Boden und einige dunkler braungefärbte Ränder hafteten an den Wänden des Glases. Die Flüssigkeit enthielt noch etwas Eisen- und Kupfervitriol; der braune Niederschlag gab in Salzsäure gelöst mit Ammoniak Reactionen auf Eisenoxyd und Kupferoxyd, löste sich in Schwefelsäure zu einer schwach blauen Flüssigkeit, ohne dabei metallisches Kupfer zu bilden, konnte also auch nicht das Kupferpecherz *Knop's* (S. 539) sein. Ebenso wenig gaben die dunkleren Krusten an den Glaswänden beim Zusatz von verdünnter Schwefelsäure das Metall, sondern eine Lösung, in welcher ebenfalls Eisenoxyd und Kupferoxyd nachzuweisen waren. Der getrocknete braune Niederschlag offenbarte unter dem Mikroskop bei ziemlich starker Vergrößerung eine hellere körnige Masse, untermischt mit zahlreichen, aber sehr kleinen Krystallen von dunkler Farbe, die sicherlich Kupferoxydul sind, obschon es dann nur durch ihre Kleinheit zu erklären wäre, dass freie Schwefelsäure kein Kupfer aus ihnen abscheidet. Von einem metallischen Spiegel am Glase war Nichts zu bemerken; dagegen gewahrte man bei richtiger Lage desselben metallischen Farbenschiller, herrührend von einem dünnen Ueberzuge von Eisenoxydhydrat.

¹⁾ A. Knop, Leonhard und Bronn. N. Jahrb. 1861. S. 538 ff.

2. Versuch. Um die Fällung des Vitriolgemenges recht langsam stattfinden zu lassen, richtete ich den Versuch so ein, dass allmählig absorbirter Ammoniak-Dampf dieselbe bewirkte. In einen luftdicht verschliessbaren Cylinder wurde das Gemenge der Vitriole gegossen, in dasselbe zwei mit Ammoniak gefüllte Proberöhrchen gestellt, und nun das Ganze verschlossen. Auch dieses Gefäss blieb ein Jahr ungeöffnet. Inzwischen hatte sich am Boden ein lockerer hellbrauner Niederschlag, mit einzelnen dunkeln und massigen Bruchstücken gemengt, angesammelt, während an der Oberfläche der noch immer blaugrünen Flüssigkeit eine feste und dicke Schicht entstanden war, so dass man den Cylinder neigen konnte, ohne dass die Flüssigkeit sich bewegte. An der Gefässwand zeigten sich an diesem oberen Theile verschieden gefärbte und glänzende Absonderungen, vom Schwarz des Kupferoxyds bis zum Rothbraun des Eisenoxyds und Roth des Kupferoxyduls, und vom Glasglanz des letzteren bis zum Metallglanz des Kupfers.

Die Flüssigkeit enthält noch FeOSO_3 und CuOSO_3 . Der lockere braune Niederschlag wie alle anderen Absonderungen geben durch die Reactionen ihren Gehalt von Eisen und Kupfer an; eine intensiv rothe Masse, die sich an der Aussenwand eines der Proberöhrchen abgelagert hatte, zeigt verhältnissmässig viel Kupfer gegen Eisen. Ein grösseres Stück der cohaerenten dunkeln Massen umschloss, wie es schien, kleine wie Kupfer glänzende Blättchen, allein in einem Achatmörser zerrieben und nach vorsichtigem Abschlemmen mit Wasser liess sich nichts Metallisches mehr wahrnehmen. Die mikroskopische Prüfung zeigte in dem getrockneten, hellbraunen Niederschlag neben einem körnigen gelben Körper ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \times \text{HO}$) hie und da eine grüne Masse, welche vermuthlich ein basisches Kupferoxyd-Sulfat sein wird, und viele grössere dunkle Krystalle, die bei durchfallendem Lichte schön purpurroth erscheinen, also ohne Zweifel Cu_2O (Rothkupfererz) sind. Von den Flächen waren durch Reflexion des auffallenden Lichtes Dreiecke erkenntlich, was auf Octaëder bezogen werden darf. Weit mannigfaltigeren Anblick boten die schwarzen Krusten; in tiefschwarzen, stark glänzenden, an die Glaskopf-Vorkommnisse erinnernden, kugelförmigen Drusen (von $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{HO}$?) sassen kugelig-traubige Aggregate eines hellbräunlich-gelben Körpers (? eines Eisenoxyd-Sulfates), mehr oder weniger be-

gleitet von einer grünen Substanz (? basisches Kupferoxyd-Sulfat) und von schön durchsichtigen Krystallen von Cu_2O , an denen neben Dreiecken auch Quadrate sichtbar waren, so dass neben dem Octaëder das Hexaëder vermuthet werden kann. Ein rindenartiger Ueberzug an einem der Proberöhrchen wies einen so treffenden Metallglanz bei deutlich octaëdrischen Krystallformen auf, dass ich nicht zweifelte, Kupfer-Krystalle vor mir zu haben. Aber auch diese Masse liess, zu feinem Pulver zerrieben, weder sonst noch unter dem Mikroskop etwas Anderes als $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{HO}$ und in Octaëdern krystallisirtes Cu_2O erkennen.

Aus diesen beiden Versuchen, deren erster später vielfältig von mir wiederholt, nur freilich nicht auf so lange Zeit ausgedehnt wurde, geht hervor, dass *Alkalien aus dem Gemenge der Vitriole des Eisens und Kupfers unter gewöhnlichen Verhältnissen bei längerer Wirkungsdauer neben Eisenoxyd und anderen Substanzen wasserfreies Kupferoxydul (Rothkupfererz) in Krystallen zu fällen vermögen*. Sie bestätigen somit, was Knop über die Bildungsweise dieses Körpers namentlich aus dem Gemenge von $(\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{HO} + \text{Cu}_2\text{O} \cdot y\text{HO})$ angiebt; hinsichtlich der Abscheidung des metallischen Kupfers aber haben sie ein entgegengesetztes, ein verneinendes Resultat geliefert. Einem Forscher wie Knop gegenüber will ich diesem Umstande keine absolut entscheidende Bedeutung beilegen; denn, wenn auch die eine von Knop angeführte Bedingung (es soll das Kupfer „im Laufe der Zeit“ entstehen) in meinen Versuchen sicher zur Genüge erfüllt war, so kann ich nicht mit gleicher Bestimmtheit aussagen, ob ich einen hinreichenden Ueberschuss von Eisenvitriol angewandt habe.²⁾ Allein auf einen Punkt will ich nicht unterlassen, aufmerksam zu machen, weil an ihm die Richtigkeit auch meiner Beobachtungen mehrmals Gefahr lief. Es ist dies die grosse Leichtigkeit einer Täuschung über das Vorhandensein eines metallischen „Spiegels am Glase“ zumal beim Kupfer. Wie optische Ursachen unter gewissen Verhältnissen dünnen unmetallischen Ueberzügen, ja selbst Luftblasen einen metallischen Glanz verleihen können, ist bekannt genug; und so konnte ich denn auch vielfältig beobachten, dass die Häutchen des beim Zusatz von Alkali zu der Flüssigkeit gefällten Eisenoxydhydrats oder eines anderen Stoffes einen täuschen-

²⁾ Es mag mir gestattet sein, hier zu bemerken, dass ich jene Versuche anstellte, ehe ich von der Abhandlung Knop's Kenntniss hatte.

den Metallglanz zeigten, sobald sie sich an das Glas hefteten. In Lösungen von Kupfersalzen wird dies aber noch durch eine Eigenschaft derselben begünstigt, die ein einfacher Versuch uns offenbart. Wirft man in ein Proberöhrchen mit den Lösungen von CuOSO_3 , CuONO_5 oder CuCl eine kleine Porzellanscherbe, so sieht man, dass dieselbe an den die Glaswände berührenden Stellen eine kupferrothe Farbe erhält, um so lebhafter, je concentrirter die Salzlösungen waren. Geht daraus einerseits hervor, dass die Kupfersalzlösungen zu den *dichromatischen Mitteln* gehören, so erhellt für unsere vorliegende Betrachtung daraus der Umstand, dass nicht nur der Glanz, sondern auch die Farbe des metallischen Kupfers wahrgenommen werden können, wo gar kein metallischer Körper, geschweige denn Kupfer zugegen ist.

Diesen Thatsachen und deren weiterer Bestätigung gegenüber, dass ich selbst oft sicher wähnte, metallisches Kupfer erhalten zu haben, möchte ich erst einer mehrfachen genauen Wiederholung des *Knop'schen* Versuches Glauben schenken, um so mehr, als *Knop* nicht anführt, ob und wie er sich von der Identität des „Spiegels“ mit Kupfer anders als durch den Anblick überzeugt hat.

Die Tragweite der Versuche Nr. 1 und 2 geht also nur soweit, die reducirende Wirkung des Eisenoxyduls auf Kupferoxyd-Salze im Allgemeinen zu belegen, in so fern dasselbe aus ihnen Kupferoxydul abscheidet; *allein es ist bisher noch kein Experiment im Stande gewesen, die direkte und vollständige Reducirbarkeit der Kupferoxyd-Salze durch Eisenoxydul oder dessen Salze nachzuweisen.* *Suckow*³⁾ hat die Möglichkeit, dass FeOCO_2 (Eisenspath) das Cu_2O zu Metall reduciren, soviel mir bekannt, nur aus paragenetischen Verhältnissen abgeleitet, aber nicht experimentell belegt und ist von *Knop* (a. a. O.) in letzterer Beziehung angefochten worden. Dadurch tritt die Hauptaufgabe dieser Arbeit klarer in den Vordergrund; sie strebt eine *thatsächliche Entscheidung* darüber zu gewinnen, ob die *Affinität des Sauerstoffs zum Eisenoxydul grösser sei, als die zum Kupfer, d. h. ob das Kupfer metallisch aus seinen Oxyd-Salzen durch Eisenoxydul gefällt werden könne.*

Dieses Streben hat die folgenden Versuchsreihen veranlasst, die in ihrem allgemeinen Grundgedanken von ähnlichen Unter-

³⁾ G. Suckow, Die Verwitterung im Mineralreiche. Leipzig 1848. S. 176 ff.

suchungen der Neuzeit ausgehen, in ihrer Anwendung auf unsere Frage aber neu sind. Der leitende Gedanke derselben ist:

Die Lösungen des Kupfervitriols und Eisenvitriols den Einwirkungen höherer Temperatur und höheren Druckes und der Berührung mit solchen Ingredienzien auszusetzen, deren Vorhandensein bei der Bildung des natürlichen Kupfers ausser Zweifel ist.

Die Wahl der Sulfate zu den Versuchen hat, wie leicht ersichtlich, darin seinen Grund, dass die erste Phase des Umwandlungsprocesses der primitiven Schwefelerze unlängbar mit der Bildung dieser Salze abschloss. Ich suche damit den Entstehungsprocess des Metalles von Anbeginn an im Kleinen nachzuahmen. Und so wie die ursprünglichen Vitriol-Lösungen mit dem Nebengestein oder deren Auslaugungsproducten in Contact traten, so wird auch in den Versuchen das Verhalten gegen Alkalien, gegen Carbonate, gegen Silicate nach einander zu prüfen sein. Ebenso wird der nöthige Abschluss der Luft als eine der Natur entsprechende Bedingung angesehen werden können; nur die höhere Temperatur wie der gesteigerte Druck nehmen eine etwas zu hypothetische Gestalt für uns an, um ohne Weiteres acceptirt zu werden. Die Prüfung, in wie weit dieselben ehemals geologisch wirksam gewesen, bleibe einer späteren Betrachtung aufbewahrt; begleiten wir sie zunächst lediglich bei ihrer chemischen Thätigkeit.

Seit Mitte der vierziger Jahre haben die Experimental-Untersuchungen einer grossen Zahl hervorragender Forscher die merkwürdige Wirksamkeit der Vereinigung hohen Druckes mit hoher Temperatur vor Augen geführt. Die umfassendste Anwendung dieser Erkenntniss auf die Geologie und Mineralogie machte zuerst wohl *Sénarmont*, welcher in zwei Abhandlungen aus den Jahren 1850 und 1851 (*Expériences sur la formation des minéraux par voie humide dans les gîtes métallifères concrétionnés*⁴⁾) die Möglichkeit einer künstlichen Bildung nicht nur gediegener Metalle, sondern der verschiedensten anderen Mineralkörper nachwies, sobald man die betreffenden in irgend welchem Lösungsmittel befindlichen Substanzen in starke Glasröhren einschliesst und bis auf 100—350° C. erhitzt. Die letzten Jahre haben mit nicht geringerem Erfolge unsere Kunde von der Entstehung der Mineralien auf diesem synthetischen Wege bereichert und beiläufig auf dem Gebiete der

⁴⁾ H. de Sénarmont, *Annales de chim. et phis.* [3] XXX, 129, u. XXXII, 129.

Geologie eine Anschauungsweise wachgerufen, welche sich schon durch ihren Namen als die goldene Mittelstrasse zwischen den früheren scharf ausgesprochenen Gegensätzen verkündet, ich meine die sogenannte „hydroplutonische Theorie.“

Mag die Zukunft über die letzten Ursachen dieser vereinten Thätigkeit, die uns jetzt noch räthselhaft erscheinen, eine Aufklärung bringen, welche sie wolle, unzweifelhaft bleibt schon jetzt ihre Fruchtbarkeit. Und deshalb wird es bei dem Misserfolg anderer Versuchsarten um so begreiflicher, auch für unsere Frage von ihr Nutzen ziehen zu wollen, als wir damit auf bequemste Weise einen völligen Abschluss der Luft (resp. der Sauerstoff-Quelle) erzielen. Es bleibt mir, ehe ich auf die Einzelheiten meiner Versuche eingehe, nur noch übrig, über deren Anstellung und Verlauf einiges Allgemeine vor auszuschicken.

Die der Einwirkung ausgesetzten Substanzen wurden in Röhren von schwer schmelzbarem Glase gefüllt, aus dem leer gebliebenen Theil die Luft durch Kohlensäure ausgetrieben und alsdann die Röhren gut zugeschmolzen. Darauf wurden sie in die eisernen Läufe eines Luftbades aus starkem Eisenblech gelegt und darin mittelst eines *Bunsen'schen* Orgelbrenners erhitzt. Leider war es unmöglich, eine constante Temperatur herzustellen; in einer grossen Stadt ⁵⁾ wechselt der in der Gasleitung herrschende Druck namentlich am Tage zu sehr, als dass man demselben durch Regulirung mittelst eines Schraubenquetschbarnes folgen könnte, wie ich es versuchte. Ich musste mich daher begnügen, ungefähr eine Temperatur von 210° C. einzuhalten, ohne auf eine zeitweilige Schwankung bis $\pm 30^\circ$ Rücksicht zu nehmen. Bezeichnen wir dieselbe als die normale Erhitzung, so wissen wir, da nur wässrige Flüssigkeiten in's Spiel kommen, dass dies einem Drucke von ca. 19 Atmosphären innerhalb der Röhren entspricht. Einem solchen Drucke widerstehen die Röhren um so weniger auf längere Zeit, als selbst das Wasser unter diesen Verhältnissen die Glassubstanz angreift, und es tritt deshalb der Uebelstand ein, dass man viele vergebliche Versuche macht, wenn man die Einwirkung länger dauern lassen will. Muss daher schon das Zeitmoment bei dieser Art von Versuchen etwas in den Hintergrund treten, so bietet die qualitative und quantitative Prüfung der Zersetzungsproducte noch mehr

⁵⁾ Die sämmtlichen Versuche sind nämlich in dem Chemischen Laboratorium des Akademischen Gymnasiums zu Hamburg ausgeführt.

Hindernisse dar, weil erstens nur sehr kleine Mengen erhalten werden und zweitens dieselben derartig mit einander gemischt sind, dass eine vollständige Trennung fast zur Unmöglichkeit wird. So gut als es ging, suchte ich dies theils durch Abschlemmen, theils durch Auslaugen mit gewissen Lösungsmitteln zu erreichen, muss aber gestehen, dass nur selten ganz befriedigende Resultate erzielt wurden. Auch die mikroskopische Prüfung, die ich jedes Mal vornahm, bereitet mannichfache Schwierigkeiten, weil man stets mit auffallendem Lichte arbeiten muss. Ich führe dies nur an, um damit die Mängel und Lücken der nachfolgenden Versuchsreihen zu entschuldigen. Mögen dieselben alsbald getilgt werden, damit unser Gegenstand diejenige vollständige und abgerundete Bearbeitung erhalte, welche er sicherlich verdient!

A. Kupfervitriol und Eisenvitriol.

Es ist bereits erwähnt, dass wir ein Recht haben, bei der Untersuchung über die Bildung des natürlichen Kupfers von den Sulfat-Lösungen des Eisens und Kupfers auszugehen. Die erste und nächstliegende Frage ist daher die, wie sich diese beiden Salz-Lösungen gegen einander verhalten. Unter gewöhnlichen Umständen bilden sich in einem Gemenge der Vitriole bekanntlich Doppelverbindungen in den mannichfaltigsten Proportionen (sog. isomorph-gemischte Vitriole: Salzburger-, Adler-Vitriol etc.); was wird bei höherer Temperatur und höherem Drucke geschehen? Die Antwort hierauf kann um so interessanter werden, als man theoretisch zu dem plausiblen Zersetzungsschema

$$2 (\text{FeOSO}_3) + \text{CuOSO}_3 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{SO}_3 + \text{Cu}$$
 gelangt, demzufolge neutrales Eisenoxyd-Sulfat' in Lösung bleiben, metallisches Kupfer niederfallen würde.

3. Versuch. Es wurde eine Lösung der Vitriole dargestellt, in welcher das Verhältniss Cu : Fe obigem Schema entsprach. Ich will dasselbe kurz als das *Aequivalent-Verhältniss* bezeichnen und betreffs Darstellung jener Lösung ein für alle Mal mittheilen, dass ich im Laufe der Untersuchung dreierlei Kupfervitriol-Lösungen anwendete, welche in 1 CC an Cu enthielten:

Nr. 1 = 0,0537 grm.; Nr. 2 = 0,0655 grm.; Nr. 3 = 0,0867 grm.⁶⁾
 und dass der Eisenvitriol ($\text{FeOSO}_3 + 7\text{HO}$), in welchem eine

⁶⁾ Es ist somit an Kupfer aequivalent: 1 CC Nr. 3 = $\frac{4}{3}$ CC Nr. 2 = $\frac{2}{3}$ CC Nr. 1.

besondere Bestimmung $25,85\% \text{ FeO} = 20,11\% = \frac{1}{5} \text{ Fe}$ ergab (die Formel verlangt $25,9\% \text{ FeO}$), diesem Gehalte gemäss mit der Kupfervitriol-Lösung in dem Mengenverhältniss $2 \text{ Fe} = 56 : 1 \text{ Cu} = 31,68$ gemischt wurde, sei es in fester Form, sei es in wässriger Lösung. Aus obigen Zahlen berechnet sich, dass hiezu nöthig sind auf 4 grm. festes $(\text{FeOSO}_3 + 7\text{HO})$: ca. 9 CC Cu-Lösung Nr. 1, „ 7 CC „ Nr. 2, „ $5\frac{1}{4}$ CC „ Nr. 3.

Um die fast unvermeidliche Oxydation des Eisenvitriols beim Lösen, welche für uns einer Verringerung des Reductionsmittels gleichbedeutend ist, zu verhindern, löst man am besten die abgewogene Menge des festen Salzes in der etwas verdünnten Kupfervitriol-Lösung auf. In dem vorliegenden Versuche wurden nun 8 grm. FeOSO_3 und 14 CC Kupfer-Lösung Nr. 2 gemengt und zusammen erhitzt. Nach ca. 4 Stunden zeigte sich in der blaugrünen Flüssigkeit eine *dunkelbraune deutlich krystallisirte Masse*. Damit dieselbe einer Untersuchung unterworfen werden könne, ward die Röhre noch heiss geöffnet und die Flüssigkeit abgegossen.

4. Versuch. Der vorige einfach wiederholt, die Röhre aber etwa 10 Stunden im Luftbade gelassen. Nachdem anfangs die bekannte *braune Substanz* abgeschieden, zeigte sich jetzt ausserdem eine intensiv *rothe* durchscheinende *Kruste* an den Wänden des Glases, während in der kochenden grünblauen Flüssigkeit von jener abgerissene Blättchen umhergeschleudert wurden, die das Licht stark reflectirten und einen bedeutenden Metallglanz besaßen. Auch diese Röhre wurde heiss geöffnet.

Aus diesen Versuchen ergibt sich als Hauptsache, dass *bei der einfachen Wechselwirkung von Eisen- und Kupfervitriol metallisches Kupfer nicht entsteht*. Die oben hypothetisch ange deutete Zersetzung scheint also nicht stattfinden zu können.

Dagegen gehen aus jener Wechselwirkung zwei andere Körper hervor, welche wir hier näher betrachten wollen.

Wasserfreies Eisenoxyd. Fe_2O_3 .

Der rothe Körper, der bei längerer Dauer in Versuch 4 sich abschied, erschien unter dem Mikroskop in kleinen warzenförmigen Aggregaten, stellenweise mit fast farblosen glasglänzenden Krystallen von rhomboidalem Querschnitt (vermuthlich ein „gemischter Vitriol“, der sich beim Erkalten aus der Mutterlauge abgesetzt hatte) bedeckt. Die qualitative Untersuchung der schön dunkelrothen metallglänzenden

nicht magnetischen Blättchen, die sich in Salzsäure ziemlich schwer lösten, ergab nur Eisen, aber *kein* Kupfer und *keine* Schwefelsäure, und da auch eine Löthrohrprobe keinerlei Spur von Kupfer nachweisen konnte, so sind sie offenbar nichts anderes als *wasserfreies Eisenoxyd* (Fe_2O_3). In der Natur begegnet man demselben als sogen. Eisenglimmer in einer überraschend ähnlichen Zustandsform, in welcher sie auch bereits *Hauer* ⁷⁾ auf trockenem Wege erhalten hat. Die Bildung von *wasserfreiem* Fe_2O_3 auf *wässrigem Wege*, welche anfangs etwas Auffälliges hat, ist ebenfalls schon von *Sénarmont* wahrgenommen (bei Einwirkung von Fe_2Cl_3 auf CaOCO_2 oder NaOCO_2 , oder bei einfachem Erhitzen des Fe_2Cl_3 in zugeschmolzenen Röhren) und in ihrer Bedeutung für die Geologie gewürdigt worden (a. a. O. XXXII. S. 144).

Basisches Eisenoxyd-Sulfat. ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 + 2\text{HO}$).

Der *braune* Körper, dessen Abscheidung stets und bald erfolgt, wird sogleich für ein basisches Eisenoxyd-Sulfat angesprochen werden, von deren leichter Bildungsweise wir ja im Laboratorium häufiger als erwünscht Beweise erhalten. Da derselbe aber krystallisirt ist und wir in der Natur mehrere derartige Verbindungen antreffen, während unsere künstlich dargestellten alle amorph sind, so wird es von besonderem Interesse sein, seine Constitution kennen zu lernen.

Im Allgemeinen zeigt die braune Substanz wenig Beständigkeit; lässt man die Röhren ungeöffnet stehen, so zerfällt dieselbe zu einem matten, unansehnlichen, gelben Pulver; an der Luft verwittert sie ähnlich, wobei grünlich weisses $\text{FeOSO}_3 + 7\text{HO}$ auskrystallisirt. Auch eine Behandlung mit Alkohol verträgt sie nicht. In feuchter Atmosphäre aufbewahrt, halten sich die braunen, lebhaft glänzenden Krystalle dagegen ziemlich gut und können so untersucht werden. Unter dem Mikroskop erschien der Typus derselben als ein abgerundet pyramidal; ausser einigen Dreiecken waren indess keine Flächen deutlich sichtbar. Die Krystalle sind durchscheinend, dunkelschwefelgelb und gleichen überhaupt im Ansehen dem Kandiszucker.

Das mässig getrocknete Pulver derselben ist bräunlich orange-farben und gibt erhitzt anfangs neutrales HO , dann bei stärkerer Hitze SO_2 und SO_3 und einen rothbraunen Rückstand von Fe_2O_3 und etwas CuO . In *kaltem* Wasser löst sich die Masse *vollständig* auf; in *heissem* dagegen bleibt ein Wenig eines gelblichen Körpers.

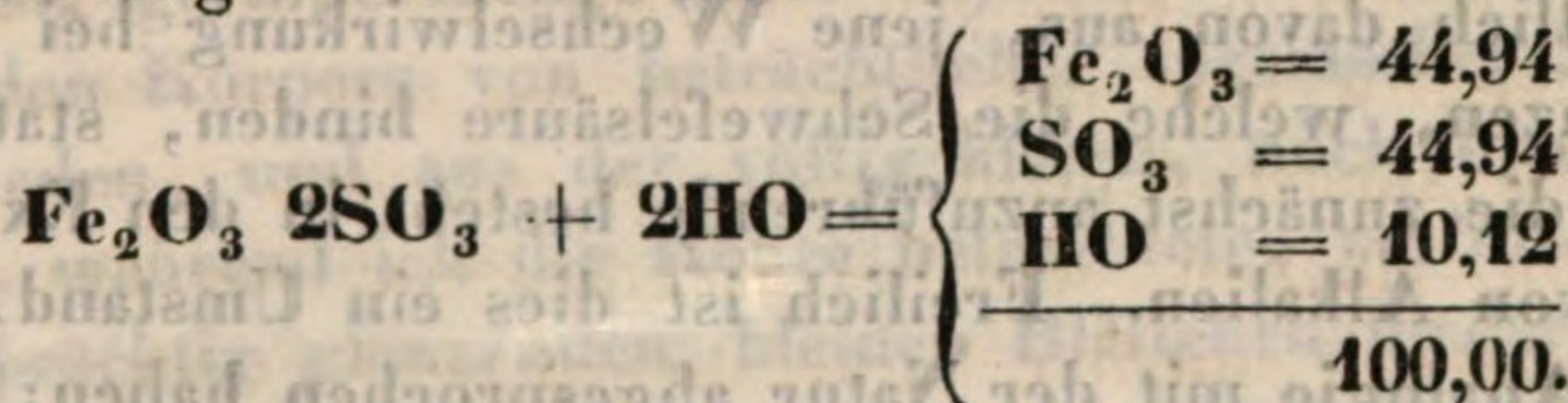
⁷⁾ v. Hauer in Liebig und Kopp, Jahresbericht. 1854. S. 362.

Angesäuertes Wasser beschleunigt die Lösung, und die Analyse weist in derselben Fe_2O_3 , SO_3 und geringe Mengen von CuO und FeO , welche letzteren unzweifelhaft von beigemengtem Kupfer- und Eisenvitriol herrühren, nach.

Die quantitative Analyse, welche natürlich wegen der mangelhaften Reinigung der Substanz auch nur annähernd richtige Zahlen liefern kann, wurde entweder durch Glühen und Untersuchung des Glührückstandes (I und III) oder durch Bestimmung der SO_3 als BaOSO_3 , des Fe_2O_3 durch H_3N ⁸⁾ und des CuO als solches bewirkt (II und IV). Eine Bestimmung des FeO -Gehaltes, der übrigens sehr klein war, misslang. Es wurden folgende Zahlen erhalten:

Angewandte Mengen	I.	II.	III.	IV.
lufttrocknen Salzes	0,4735=100,00	0,2702=100,00	0,1161=100,00	0,4195=100,00
verlieren an HO	bis 100°	0,0206= 7,62	0,0076= 6,55	0,0275= 6,55
	über 100°	0,0015= 0,55	0,0060= 5,17	0,0275= 6,55
	Summe bis 160°= 10,91	b. 175°= 8,17	b. 260°= 11,72	b. 215°= 13,10
Verlust beim Glühen (SO_3 und ? HO)	0,2231= 47,18	—	0,0516= 44,44	—
Analyse	SO_3 —	0,1261= 46,78	—	0,1860= 44,34
	Fe_2O_3 0,1905= 40,23	—	0,0509= 43,84	0,1833= 43,60
	CuO 0,0078= 1,65	0,0071= 2,63		sehr wenig
Summe	=100,00		=100,00	=101,01

Bei Berücksichtigung, dass vom HO das mechanisch beigemengte und ausserdem die für die Verunreinigungen mit Eisen- und Kupfervitriol zu berechnenden Mengen CuO , FeO , SO_3 und HO abzuziehen sind, folgt mit grosser Wahrscheinlichkeit die Zusammensetzung unseres Salzes:



Von den natürlichen Eisenoxyd-Sulfaten stimmt zwar keines völlig hiemit überein, aber der *Stypticit* von Copiapo kommt unserem Salze sehr nahe, indem er, als $(\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 + 10\text{HO})$, sich nur durch einen Gehalt von + 8 HO von jenem unterscheidet. Smith hat denselben in mikroskopischen Krystallen beobachtet, und wenn

⁸⁾ In Uebereinstimmung mit J. Löwe (Liebig und Kopp, Jahresb. 1859, 687) fand ich die Bestimmung des Fe_2O_3 mit H_3N neben CuO durchaus anwendbar, wenn man die erste Fällung sich absetzen lässt, die blaue Flüssigkeit abfiltrirt, den Niederschlag wieder löst und abermals fällt. Vgl. dagegen Wöhler, Mineralanalyse, S. 38.

er sich nach *H. Rose* in kaltem Wasser nur unter Abscheidung eines basischen Salzes löst, so hat doch andererseits *Berzelius* darauf hingewiesen, dass das künstliche Zweidrittel-Sulfat unzersetzt, wie unser Salz, gelöst wird.⁹⁾ Es scheint darnach eine gewisse Beziehung zwischen beiden Körpern in der That obzuwalten.

In dem gesammten Processe der Wechselwirkung von Eisen- und Kupfervitriol unter unsern Verhältnissen ist die Bildung der einzelnen Producte zwar leicht zu erklären, allein eine mehr oder weniger räthselhafte Thatsache bleibt die stattfindende Oxydation auf der einen ohne begleitende Reduction auf der andern Seite. Woher ist der Sauerstoff für den Eisenglimmer und das Zweidrittel-Sulfat genommen? An eine Zersetzung der SO_3 nach Analogie von $2 (\text{FeOSO}_3) = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_3 + \text{SO}_2$ ist nicht gut zu denken, da beim Oeffnen der Röhre keinerlei Geruch wahrgenommen wurde und überdies bei Anwesenheit von SO_2 neben CuOSO_3 nach den Versuchen *C. Geitner's*¹⁰⁾ eine Ausscheidung von Kupfer hätte eintreten müssen. Es muss weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben, den Grund der auffallenden Erscheinung kennen zu lernen.

B. Kupfervitriol, Eisenvitriol und Alkalihydrat.

Der Nichterfolg der vorigen Versuchsreihe in Bezug auf die Reduction der Kupfer-Lösung kann sehr leicht darin gefunden werden, dass bei der Wechselwirkung der Vitriolgemische Schwefelsäure frei wird, welche natürlich ein gleichzeitiges Entstehen metallischen Kupfers verhindert. Die folgenden Versuchsreihen gehen daher sämmtlich davon aus, jene Wechselwirkung bei Gegenwart von Substanzen, welche die Schwefelsäure binden, stattfinden zu lassen, und die zunächst anzuführende besteht in den Experimenten bei Zusatz von Alkalien. Freilich ist dies ein Umstand, dem wir bereits die Analogie mit der Natur abgesprochen haben; allein was dadurch diese Versuchsreihe an Bedeutung verliert, gewinnt sie, wie ich glaube, andererseits zum Theil wieder, indem sie den *Knop'schen Versuch*, dem oben widersprochen werden musste, unter den besonderen Verhältnissen höherer Temperatur und höheren Druckes wieder aufnimmt.

⁹⁾ Rammelsberg, Mineralchemie. S. 276.

¹⁰⁾ C. Geitner, Ueber das Verhalten des Schwefels und der Schwefligen Säure zu Wasser bei hohem Druck und hoher Temperatur. Inaug. Diss. Göttingen. 1863. S. 27.

5. Versuch. Von der Voraussetzung ausgehend, dass das natürliche Kupfer aus den vitriolescirten kiesigen Kupfererzen und besonders aus dem durch Zutritt von Wasser in die betreffenden Sulfate verwandelten, häufigsten Erze dieser Gruppe, dem Kupferkies ($\text{Cu}_2\text{SFe}_2\text{S}_3 = \text{CuSFeS}$), entstanden sei, erscheint die Modifikation der Versuche, welche statt des Aequivalent-Verhältnisses der Vitriol-Lösungen dasjenige Verhältniss einführt, wie es aus einer Vitriolisation des Kupferkieses hervorgehen muss, nicht nur als gerechtfertigt, sondern als besonders bedeutungsvoll. Ich habe daher im Folgenden neben ersterem auch das letztere in Anwendung gebracht, und will dasselbe zukünftig kurz das „*Kies-Verhältniss*“ nennen. Da im Kupferkies durchschnittlich 33 Cu auf 30 Fe (eigentlich $1\text{Cu} = 31,68$ auf $1\text{Fe} = 28$) kommen, so ergibt sich nach den bekannten Zahlen über den Kupfer-Gehalt meiner Lösungen, dass auf 3 grm festes ($\text{FeOSO}_3 + 7\text{HO}$) nöthig sind 12 CC Cu-Lösung Nr. 1, 10 CC „ Nr. 2, $7\frac{1}{2}$ CC „ Nr. 3, um jenes Verhältniss herzustellen.

Demgemäss goss ich in diesem Versuch 10 CC Nr. 2 mit einer Lösung von 3 grm. Eisenvitriol in 13 CC Wasser (also sehr verdünnt) zusammen, fügte KOHO (nicht im Ueberschuss) hinzu, und erhitze dies in der zugeschmolzenen Röhre 9 Stunden. Es hatte sich, nachdem anfangs ein sehr voluminöses, gelbbraunes (weil Cu_2O und Fe_2O_3 haltendes) Gemisch von CuOHO und FeOHO gefällt worden, nunmehr eine verhältnissmässig geringe Menge eines tiefschwarzen, stellenweise glänzenden Körpers von beträchtlicher specifischer Schwere abgeschieden, und aus der völlig klaren, noch blauen Flüssigkeit fiel, während ich die Röhre betrachtete, metallisches Kupfer in prächtig glänzenden, kleinen Blättchen nieder.

6. Versuch. Ohne bestimmtes Mengenverhältniss gemischte Vitriol-Lösungen gaben bei gleicher Behandlung wie in Versuch 5 auch dieselben Producte. Der schwarze Körper schien, so lange die Röhre noch heiss war, krystallinisch-blättrig zu sein, und auf Platten desselben, die theils noch an den Wänden festsassen, theils herabgefallen waren, bemerkte man zahlreiche kleine glasglänzende durchsichtige Krystalle von blassgelber Farbe.

7. Versuch. Angewendet: 14 CC. Lösung Nr. 2 auf 8 grm. Eisenvitriol, also im Aequivalent-Verhältniss. Nach 4 Stunden zeigte

sich auch in diesem Versuche neben einer blass grünblauen klaren Flüssigkeit der schwarze Körper. Die Röhre wurde heiss geöffnet, und die Flüssigkeit abgegossen, worauf sich aus derselben beim Erkalten das metallische Kupfer abschied.

Im Allgemeinen geben also die vorstehenden Versuche auf obige Frage den Bescheid, dass allerdings aus dem durch freies Alkali in dem Gemische der Vitriole niedergeschlagenen Gemenge des Kupferoxydhydrates und Eisenoxydulhydrates unter höherem Drucke und bei höherer Temperatur metallisches Kupfer erhalten wird. Dadurch gewinnen sie für die ganze weitere Folge meiner Untersuchung einen hohen Werth.

Das Kupfer, welches in sämtlichen Versuchen metallisch aus der Lösung niederfiel, scheint dem unbewaffneten Auge die Gestalt dünner Blättchen zu haben. Das Mikroskop dagegen zerlegt diese Blättchen in chaotisch-zusammengehäufte, einzelne, länglich-spiessige Krystalle, an denen zwar nur prismatische Flächen durch Reflexion erkannt werden konnten, die aber sämtlich nach dem einen Ende hin verjüngt waren, so dass man mit Grund auf pyramidale Zuspitzung der prismatischen Gestalten schliessen darf. Ohne Zweifel sind dieselben denjenigen ähnlich, welche Wagner an nach seiner Angabe durch Holz reducirtem Kupfer wahrnahm, als lange vierseitige Säulen mit grader vierflächiger Zuspitzung beschrieb und als verlängerte Würfel mit Octaëdern deutete.¹¹⁾ Noch lebhafter wird man an die bekannten Krystallaggregate der Turjin'schen Gruben am Ural erinnert, welche aus sternförmiger Gruppierung der stark verzerrten Combination von $O \cdot \infty O \infty \cdot \infty O$ bestehen, obschon es mir nicht recht gelingen wollte, eine derartige regelmässige Anordnung festzustellen.¹²⁾

Auffallender indess als diese Zustandsform des Metalles ist die Art seiner Abscheidung aus der Flüssigkeit beim Erkalten! Wenn in der That die Reduction des Kupfervitriols zu Kupfer lediglich eine Wirkung des Eisenoxyduls sein soll, wie wäre dann jene Erscheinung zu erklären, welche vielmehr auf die Bildung einer bei niederen Temperaturen sich zersetzenden Lösung etwa von Kupferoxydul hindeutet?

Die Beantwortung dieser Frage hat mich zu einer Reihe von

¹¹⁾ Gmelin, Handbuch der Chemie. (5te. Aufl.) III., 376.

¹²⁾ G. Rose, Reise nach dem Ural. I. 401.

Versuchen geführt, deren Details im Anhange besprochen werden sollen; hier genügt es, die Resultate derselben zusammenzustellen.

Um zu prüfen, ob bei der Wechselwirkung unserer Agentien ein Kupferoxydul-Salz entstehe, wurden die obigen Versuche mit der Abänderung wiederholt, dass ein möglichst geringer *Ueberschuss von Alkali* den Vitriolen zugesetzt und alsdann erhitzt wurde. Dabei zeigte sich zunächst, dass unter solchen Umständen der *schwarze Niederschlag*, der oben Umwandlungsproduct (des gelbbraunen nach dem Erhitzen war, *sogleich* entsteht, und dass, unzweifelhaft in Folge dessen, in keinem Versuch metallisches Kupfer erhalten wurde. Einmal beobachtete ich dagegen in der restirenden farblosen Flüssigkeit, als sie mit der Luft in Berührung kam, eine Bläuung, was allerdings auf die Existenz eines Kupferoxydul-Salzes hinweist; allein, da auch hier *keine* Metallabscheidung erfolgte, so muss diejenige unserer Versuche auf anderen Gründen beruhen. Und in der That gelang es mir, dieselben zu erforschen. Wenn man feinertheiltes Kupfer mit Kupfervitriol im zugeschmolzenen Rohre auf ca. 200° erhitzt, so tritt merkwürdigerweise eine complicirte Zersetzung ein. Es bilden sich neben basischen Sulfaten, Kupferoxydul, schwefligsaurem Kupferoxydul etc. auch Lösungen, welche, ganz wie die obigen, beim Erkalten das metallische Kupfer und zwar in derselben Zustandsform fallen lassen. Unbekümmert um die näheren Vorgänge ersehen wir jetzt sogleich den Zusammenhang der Erscheinungen in den Versuchen 5—7. Das in dem Fällungsgemisch der Vitriole enthaltene Eisenoxydul reducirt bei dem Erhitzen das Kupferoxyd desselben zu metallischem Kupfer; dieses aber wird, da die Fällung selbst eine unvollständige, d. h. in der Lösung noch Kupfervitriol vorhanden war, durch letzteres sofort wieder aufgelöst und erst beim Erkalten abgeschieden. Mit Recht dürfen wir daher die Thatsache der Reduction in unseren Versuchen der direkten Wirkung des Eisenoxyduls zuschreiben.

Die kleinen, glasglänzenden, gelben Krystalle des Versuchs 6, welche sich ihrer geringen Menge wegen jeder Untersuchung entzogen, sind, wie ich vermuthe, Nebenproducte der Wechselwirkung des Kupfervitriols mit dem neugebildeten Kupfer (s. Anhang).

Die *schwarze Hauptmasse* unserer Versuche, von homogener Beschaffenheit, beträchtlicher Schwere und geringem Metallglanz, besitzt nicht nur eine so complicirte, sondern auch so variable Zusammensetzung, dass meine quantitativen Analysen bis jetzt zu

keinem sichern Resultat geführt haben. Das Gleiche gilt von der schwarzen Fällung, welche, wie ich eben anführte, bei Anwendung eines *Ueberschusses* von Alkali schon in der Kälte und sogleich entsteht und sich nach dem Erhitzen von der ersten durch geringeres specifisches Gewicht und den Mangel allen Metallglanzes unterscheidet. An sich ohne jede Wirkung auf die Magnetnadel (ich vermuthete in ihnen nämlich Magneteisen) hinterlassen beide Fällungen (A und B) beim Erhitzen unter Entweichen von HO einen stark *magnetischen* rothbraunen Rückstand. Mit Säuren behandelt, zerfallen sie in einen löslichen und einen unlöslichen Theil. Ist der letztere ein *ziegelrothes, amorphes Pulver*, so enthält die Lösung neben Fe_2O_3 und Cu_2O nur sehr wenig FeO und CuO ; ist er dagegen ein *gelbes, krystallinisches Pulver*, so findet man in der Lösung neben vorwiegendem Fe_2O_3 auch SO_3 , FeO , CuO und $?\text{Cu}_2\text{O}$. Da jene beiden Rückstände, auf welche wir gleich näher eingehen werden, ebenfalls wesentlich aus Fe_2O_3 bestehen und das gelbe Pulver weit seltner erhalten wird, so kann man die schwarzen Massen im Ganzen als Verbindungen (oder Gemenge?) von Fe_2O_3 , Cu_2O , CuO und HO betrachten; sie stehen also den von den Mineralogen unter dem Namen *Ziegelerz*¹³⁾ zusammengefassten natürlichen Substanzen ähnlicher Constitution sehr nahe, und ich werde sie zukünftig als solche bezeichnen.

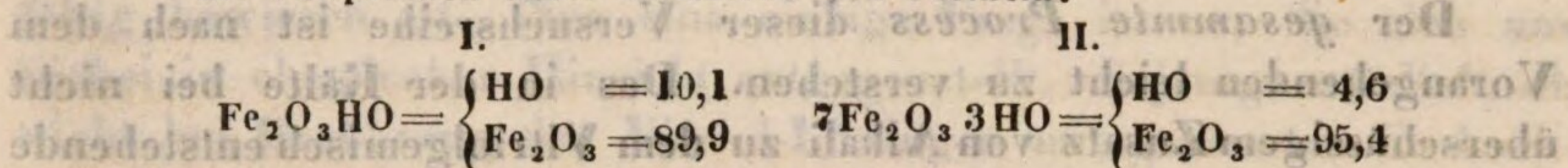
Anomale Eisenoxydhydrate. ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{HO}$ und $7\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{HO}$).

Die beim Lösen der schwarzen „Ziegelerze“ bleibenden *ziegelrothen amorphen Pulver* werden beim Erhitzen nur etwas dunkler, und sind nach wie vor unmagnetisch. In concentrirter Salzsäure lösen sie sich langsam und erst beim Kochen, aber vollständig zu einer Flüssigkeit auf, welche nur Eisenoxyd enthält. Das merkwürdige Verhalten gegen Säuren veranlasste zu den folgenden quantitativen Analysen, wozu die sorgfältig ausgewaschenen und über Chlorcalcium im Vacuo und dann bei 100° getrockneten Rückstände der Fällung A (I) und der Fällung B (II) verwandt wurden.

¹³⁾ Knop nennt das gelbbraune Fällungsgemenge Kupferpacherz. Weil aber unter diesem meist ein auch Kieselsäure haltender Mineralkörper verstanden wird, so ziehe ich Ziegelerz vor. Es herrschen übrigens über beide Mineralsubstanzen sehr schwankende Ansichten hinsichtlich ihrer Benennung.

Angewandte Mengen der		I.	II.
trocknen Substanz		0,1062=100,00	01,984=100,00
verlieren beim Glühen	an der Luft	0,0104= 9,8	0,0094= 4,74
	in H	— —	0,0568 —
enthalten also	HO	0,0104= 9,8	0,0094= 4,74
	Fe ₂ O ₃	0,0958= 90,2	0,1893= 95,62
		=100,0	=100,36

Sie entsprechen daher annähernd den Formeln:



Aus diesen Zahlen geht hervor, dass unsere Rückstände zu den sogenannten Allotropieen der Eisenoxydhydrate gehören, welche sich besonders durch ihre Schwerlöslichkeit in Säuren auszeichnen. Sie sind schon mehrfach (von *Limberger*, *Leroy*, *Wittstein*, *Péan de St.-Gilles* und *Schiff*¹⁴⁾) beobachtet und untersucht, wobei sich eine ebenso verschiedene Bildungsweise wie Zusammensetzung ergab. *Péan* hat ausführlich gezeigt, dass kochendes Wasser das gewöhnliche, in Säuren lösliche Hydrat allmählig immer mehr entwässert und schwerlöslich macht. Er erhielt aus dem gewöhnlichen $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{HO}$ nach wenigen Minuten $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{HO}$ und nach 3 Tagen ein nur 7,1 % HO haltendes Hydrat. In unserem Falle hat demnach unter II. eine noch weiter gehende Entwässerung stattgefunden, welche im Hinblick auf das in Versuch 4 erhaltene Wasserfreie Eisenoxyd bei hinreichender Dauer des Processes bis zum völligen Entziehen des Wassers gesteigert werden zu können scheint. Gelegentlich sei bemerkt, dass *Schiff* das gleiche Resultat, welches hier bei höherer Temperatur und höherem Druck erzielt wurde, an einem 15 Jahre lang unter Wasser gewöhnlicher Temperatur aufbewahrten löslichen Hydrat wahrnahm.

Basisches Eisenoxyd-Sulfat. (Zusammensetzung?)

Das gelbe krystallinische Pulver erwähnten Ursprungs ist specifisch leichter als das rothe Eisenoxydhydrat, zeigt unter dem Mikroskop sehr deutlich octaëdrische oder rhomboëdrische Krystalle von lebhaftem Glasglanz und schön gelber Farbe und ist in Säuren sehr schwer mit Hinterlassung eines geringen gelblichen Rückstandes löslich. Die Lösung enthält Fe_2O_3 und SO_3 . Beim Erhitzen für sich entweicht HO und SO_3 ; es bleibt eine unmagnetische roth-

¹⁴⁾ H. Schiff, Annalen der Chem. u. Pharm. CXIV. (1860). S. 199.

braune Masse, in der neben Fe_2O_3 noch SO_3 vorhanden ist. Eine Analyse dieses wasserhaltigen Eisenoxyd-Sulfats konnte leider wegen mangelnder Substanz nicht gemacht werden, um so bedauernswerther, als sich das Salz durch seine deutliche Krystallisation und durch seine Schwerlöslichkeit in Säuren von allen bekannten Salzen derselben Basis unterscheidet.

Der *gesamte Process* dieser Versuchsreihe ist nach dem Vorangehenden leicht zu verstehen. Das in der Kälte bei nicht überschüssigem Zusatz von Alkali zu dem Vitriolgemisch entstehende gelbbraune Fällungsgemenge, welches aus CuOxHO und FeOyHO neben Cu_2OxHO und $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{yHO}$ besteht, zersetzt sich in höherer Temperatur und unter höherem Druck zu metallischem Kupfer und den wesentlich aus Fe_2O_3 constituirten schwarzen Ziegelerzartigen Massen. Das Kupfer wird von dem überschüssigen Kupfervitriol gelöst und fällt dann beim Erkalten in Krystallaggregaten wieder heraus.

Man hat also streng genommen eine Reductionswirkung des Eisenoxydulhydrates auf Kupferoxydhydrat vor sich, und es liegt daher nahe, zu prüfen, ob nicht jene gelbbraune Fällung für sich erhitzt zu denselben Resultaten führe. Als ich dieselbe demgemäss unter möglichstem Ausschluss der Luft abfiltrirte, mit ausgekochtem Wasser auswusch und dann in Röhren erhitzte, zeigte sich indess keine Reduction. Dies kann nur darauf beruhen, dass trotz aller Vorsichtsmaassregeln eine völlige Oxydation des in der Fällung enthaltenen Eisenoxyduls eingetreten war, und es erscheint darnach um so zweifelhafter, dass *Knop* bei seinem Versuch wirklich metallisches Kupfer erhielt, weil er keiner besondern Vorkehrungen für den Luftabschluss erwähnt.

Auch wenn man Kupferoxydhydrat mit frischbereitetem Eisenoxydulhydrat oder mit dem künstlichen Magneteisen (*Ferrum oxydul. nigrum*) in Röhren erhitzt, erhält man *kein* metallisches Kupfer, so dass für das Gelingen des Versuches eine Berührung der beiden Oxyde *im Augenblicke ihrer Entbindung aus Salzen* nöthig zu sein scheint.

C. Kupfervitriol, Eisenvitriol und Carbonate.

Wenn, wie wir annehmen mussten, die freien Alkalien nur dazu dienen, die freiwerdende Schwefelsäure zu entziehen und dadurch die Abscheidung metallischen Kupfers zu ermöglichen, so

liegt es auf der Hand, dass statt ihrer die Carbonate sowohl der Alkalien als der alkalischen Erden angewendet werden können, welche sich unter Entbindung der Kohlensäure in Sulfate umwandeln. In diesem Falle aber befänden sich die Versuche in einem vollständigen Einklange mit der Natur, da die Gegenwart theils von festen, theils von gelösten Carbonaten nicht nur auf den Erzlagerstätten überhaupt, sondern grade auf denjenigen des Kupfers vielfältig bewiesen ist. Nur eine einzige Frage ist es, die sich uns hiebei in chemischer Hinsicht entgegenstellt, diejenige nämlich, ob nicht bei Berührung der Vitriol-Lösungen mit genannten Carbonaten durch wechselseitige Zersetzung die kohlensauren Salze der Metalloxyde entstehen und dadurch eine reducirende Wirkung des Eisenoxyduls auf das Kupferoxyd unmöglich gemacht wird.

Knop, welcher die Vitriolgemische unter gewöhnlichen Verhältnissen mit Alkali-Carbonat versetzte, führt an, dass „unter starker Entwicklung von Kohlensäure“ ein Gemenge von Kupferoxydulhydrat und Eisenoxydhydrat („Kupferpecherz“) niederfällt, dass aber metallisches Kupfer auf diesem Wege nicht zu erhalten ist (S. 538, 543). Er bekam dagegen solches, wie erwähnt, bei Anwendung freier Alkalien. Ueberlegt man aber, dass in beiden Fällen die Constitution des Hauptniederschlages die gleiche war, dass dieselbe in beiden Fällen eine wesentlich gleiche Reductionswirkung des Eisenoxyduls auf das Kupferoxyd offenbart, und dass also die Gegenwart der Kohlensäure ganz ohne Einfluss zu sein scheint, so ist kaum ein Grund aufzufinden, warum nur in dem einen Falle die Reduction bis zur Bildung metallischen Kupfers fortschreiten sollte, um so weniger, als dieselbe erst „im Laufe der Zeit“ erfolgt. Will man nun mit *Knop* zugestehen, dass bei Zutritt von Carbonaten kein Kupfer gebildet wird, so lässt sich seine Beobachtung desselben bei Zusatz von Alkalien lediglich durch die bereits oben (S. 16 f.) besprochene Möglichkeit einer Täuschung erklären, wofür auch das Ergebniss meiner Versuche 1 und 2 spricht; bestätigt sich hingegen bei erneuten Wiederholungen die letztere, so wird dann wohl auch in den ersteren Versuchen metallisches Kupfer erhalten werden.

Muss ich darnach für meine Person an der *vollständigen* Reduction der Kupferoxyd-Salze durch Eisenoxydul-Salze auf diesem Wege *unter gewöhnlichen Temperatur- und Druck-Verhältnissen* zweifeln, so bin ich überzeugt, dass dieselbe unter den *ungewöhnlichen* meiner Versuchsreihen stattfinden könne, da die Affinität des Eisen-

oxyduls zum Sauerstoff durch dieselben gesteigert; diejenige zur Kohlensäure vermindert wird. Ohne Einfluss wird dabei die Form sein; in welcher die Carbonate mit den Vitriolen in Berührung treten; denn sollten sich auch bei Gegenwart *fester* Carbonate zunächst die Carbonate des Kupfers und Eisens bilden, so glaube ich dem weiteren Verlauf meiner Versuche entnehmen zu dürfen, dass selbst das feste Eisenoxydul-Carbonat, welches ja ohnedies als Bicarbonat leicht löslich zu machen wäre, das Kupferoxyd-Carbonat zu Metall reduciren kann, eine Ansicht, die auch in der *Suckow'schen* Theorie einen theilweisen Ausdruck erhalten hat.

Die Belege zu *diesen* Ueberzeugungen fallen leider nicht so exact aus, wie die sonstigen. Da nämlich bei Berührung der in Betracht kommenden Substanzen viel freie Kohlensäure erhalten wird, so ertragen selbstverständlich die Röhren den Druck nicht, sobald man die Temperatur einigermaassen erhöht. Und fügt man, wie ich es in einer Reihe von Versuchen that, freie Alkalien behufs Absorption des Gases hinzu, so tritt der doppelte Uebelstand ein, erstens dass man einen neuen Körper in den Process verwickelt und zweitens dass das Alkali bei höheren Wärmegraden das Glas stark angreift und zum Widerstande unfähig macht. Trotz vieler im Einzelnen abgeänderter Versuche ist es mir daher nicht gelungen, metallisches Kupfer zu erhalten, wenn ich Kupferoxyd-Carbonat mit Spatheisenstein (von Siegen), die Vitriolgemische mit Kalkspath, frischbereitetes Kupferoxydul mit Spatheisenstein (von Siegen oder neugefälltem), die mit NaOCO_2 gefällten Mischungen von Kupferchlorür- und Eisenchlorür-Lösung etc. (die beiden letzten Versuche zur Prüfung der *Suckow'schen* Theorie) in den zugeschmolzenen Röhren erhitzte. Meist erlitten die Substanzen sogar nur geringe Veränderungen; wo aber solche stattfanden, waren sie zu wenig ausgeprägter Natur, um hier davon zu sprechen.

D. Kupfervitriol, Eisenvitriol und Silicate.

Die Einführung der Carbonate in unsere Versuche, um die Schwefelsäure zu entfernen, bringt die mit dem Auftreten freier Kohlensäure verbundenen experimentellen Schwierigkeiten mit sich. Der gleiche Zweck ist durch Benutzung von Silicaten ungleich einfacher zu erreichen, indem die ausgeschiedene Kieselsäure theils in Lösung geht, theils ungelöst zurückbleibt. Dass es ferner für diejenigen Temperatur- und Druck-Verhältnisse, mit denen hier gearbeitet wurde, gleich bleibt, welche Glieder der grossen Gruppe

der Silicate wir verwenden, da sie alle von freier Schwefelsäure bei hinreichender Dauer zersetzt werden, haben neuere Beobachtungen (*Al. Mitscherlich* etc.) gelehrt. Es ist deshalb eine erlaubte Vereinfachung der Versuche, ohne deren Allgemeingültigkeit zu beeinträchtigen, wenn ich im Folgenden den *Wollastonit* auswählte, der sich wegen seiner einfachen Constitution ($3 \text{ CaO } 2 \text{ SiO}_3$) und der Art seiner Zersetzungsprodukte (lösliches Kalksulfat) besonders für unsere Processe eignet. Dabei ist es kaum nöthig darauf hinzuweisen, dass wir in dieser Versuchsreihe den Boden einer Analogie mit der Natur erst recht eigentlich betreten. Die Gegenwart von Silicat-Gesteinen auf Kupfer-Lagerstätten ist fast selbstverständlich zu nennen, und in welch' naher Beziehung dieselben überall zu einander stehen, werden wir später ausführlich kennen lernen.

Wollastonit von Cziklowa.

Der von mir angewendete *Wollastonit* von Cziklowa besass eine sehr fasrige Textur und eine blendend weisse Farbe, war nur hie und da an kleinen Stellen (durch Fe_2O_3) röthlich gefärbt, und umschloss nirgends kohlensauren Kalk in sichtbaren Mengen. Mit Säuren brauste er verschieden schwach, enthielt also doch etwas Kohlensäure, und gab im Röhrchen, selbst nach andauerndem Trocknen bei 100° , ein beträchtliches Quantum Wasser. Die nach bekannten Methoden ausgeführte Analyse führte zu folgenden Zahlen:

Angewandte Mengen der bei	I.	II.
100° getrockneten Substanz	1,1244 = 100,00	1,3276 = 100,00
verlieren beim Glühen		
(hauptsächlich) HO	0,0114 = 1,01	0,0187 = 1,41
und geben		
bei der Analyse		
SiO ₃	0,5634 = 50,11	0,6689 = 50,38
CaO	0,5288 = 47,03	0,6236 = 46,97
Fe ₂ O ₃	0,0071 = 0,63	0,0077 = 0,58
MgO	? *)	0,0076 = 0,57
MnO	Spuren	Spuren
Summe	1,1107 = 98,78	1,3265 = 99,91

*) Die MgO wurde nicht bestimmt.

Ohne Rücksicht auf die Beimengungen (HO, Fe_2O_3 , MgO, MnO) berechnet sich aus dem

Mittel meiner Analysen während die Formel ($3 \text{ CaO } 2 \text{ SiO}_3$) verlangt

SiO₃ = 51,67

SiO₃ = 52,38

CaO = 48,33

CaO = 47,62

100,00

100,00

Die Uebereinstimmung der Formel mit der Analyse ist also nicht sehr gut, indessen zeigen auch die meisten anderen von *Rammelsberg* (Mineralch. S. 449) angeführten Analysen mehr oder minder grosse Abweichungen.¹⁵⁾

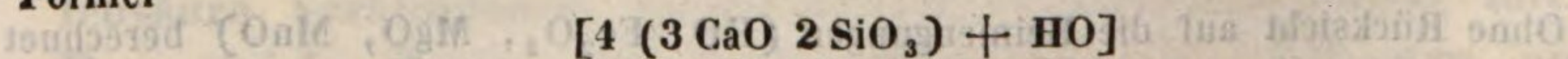
Die mit diesem Wollastonit angestellten Versuche sind nun folgende:

8. *Versuch.* Beliebige Verhältnissmengen von Kupfervitriol-Lösung Nr. 1, festem Eisenvitriol, etwas Wasser und grob zerriebenem Wollastonit wurden eingeschlossen. Im Anfange des Erhitzens *schwärzte* sich das Gemenge vorübergehend, nach 4 Stunden aber war völlige Umwandlung desselben eingetreten. Auf der Oberfläche der noch *blauen Flüssigkeit* zeigte sich eine Decke von prächtig glänzendem *Kupfer*, welches auch an den Röhrenwandungen abwärts als Ueberzug am Glase und in den oberen Schichten des ungelösten Rückstandes nach längerem Stehen der Röhre in Form dünner Blättchen deutlich sichtbar ist. Der Rückstand erscheint als ein Gemenge von unzersetztem Wollastonit mit verschieden gefärbten Substanzen, hauptsächlich aber einem *orange- bis ziegelrothen Körper*. Nachdem die Röhre, welche nach vielen vergeblichen Versuchen endlich das gewünschte Resultat gab und somit als Fundamentalbeleg zu betrachten ist, längere Zeit ruhig gestanden, hatten sich noch eine fast farblose, hie und da weisse *voluminös-gallertartige Masse* und zwischen ihr *Krystalle eines gemischten Vitriols* ausgeschieden.

9. *Versuch.* Angewandt: 6,6 CC Cu-Lösung Nr. 1, 5 grm. Eisen-Salz, 3 grm. Wollastonit und 2,2 CC HO, also das Verhältniss Fe : Cu weit grösser, als dem Aequivalent-Verhältniss (4 grm. : 9 CC) und dem Kies-Verhältniss (3 grm. : 12 CC) entspricht.

Anfangs ist das Gemenge noch stellenweise bräunlich, wird aber immer mehr schwarz, so dass nach 4 Stunden *die ganze*

¹⁵⁾ Ich will hiebei nicht unerwähnt lassen, dass bei Einrechnung des HO eine viel bessere Uebereinstimmung erzielt wird. Meine Zahlen führen dann auf die Formel



welche verlangt:

$$\text{SiO}_3 = 51,23$$

$$\text{CaO} = 47,50$$

$$\text{HO} = 1,27$$

während das Mittel meiner Analysen ist:

$$\text{SiO}_3 = 51,03$$

$$\text{CaO} = 47,74$$

$$\text{HO} = 1,23$$

Sollte der Wollastonit in der That ein HO-haltiges Silicat sein?

Masse schwarz ist. Die Flüssigkeit ist völlig entfärbt und an den Glaswandungen zeigen sich rothe metallische Absonderungen. Nach dem völligen Erkalten ist die farblose Flüssigkeit verschwunden.

10. Versuch. Angewandt: 12,1 CC Cu-Lösung Nr. 1, 4 grm. Eisenvitriol, 2,5 grm. Wollastonit, 4,4 CC HO; also Fe : Cu grösser als Kies-Verhältniss, aber kleiner als bei dem vorigen Versuch.

Nach vierstündigem Erhitzen ist die *Masse schön braun* geworden; stellenweise zeigen sich in ihr kleine *orangefarbige bis ochergelbe Partikeln* eingesprengt. Der Wollastonit ist fast ganz zersetzt. An der Röhrenwand hatte sich ein *schwarzer metallglänzender Körper* von dem Aussehen des Kupferglanzes abgelagert, der allmählig *roth* wird und theilweise ganz *verschwindet*. Gleichzeitig erscheint mit *fortschreitender Erkaltung* der Röhre auf dem Meniscus der noch *blauen Flüssigkeit* eine *Decke von metallischem Kupfer* und aus der Flüssigkeit selbst scheidet sich ein dichtet *bräunlich-ziegelrothes Pulver* ab, in welchem *einzelne kupferglänzende Theilchen* sichtbar sind. Nach langem ruhigen Stehen der Röhre haben sich auf der Oberfläche der festen Ablagerungen (braune Masse und rothes Pulver) schöne in radialer Aggregation verbundene, *farblose und durchsichtige Krystalle* von lebhaftem Glasglanz gebildet, welche auch in der ganzen übrigen Masse zahlreich verbreitet sind.

11. Versuch. Angewandt: 10 CC Cu-Lösung Nr. 2, 3 grm. Eisen vitriol, 3 grm. Wollastonit, 10 CC HO also Fe : Cu = Kies-Verhältniss.

Nach vierstündigem Erhitzen war die *Flüssigkeit noch blau*. Die feste Hauptmasse braun, aber etwas röthlicher als im vorigen Versuch. An den Wandungen zeigen sich dieselben *röthlichen und schwarzen metallglänzenden Ablagerungen*. Das allmählig fallende *rothe Pulver* ist an Menge sehr viel weniger, und an Farbe weit schmutziger. Metallisches Kupfer ist *nicht* sichtbar; und hat die Röhre länger gestanden, so setzen sich dieselben *farblosen prismatischen Krystalle* an der Oberfläche und im Innern der Masse ab, wie dort.

12. Versuch. Angewandt: 3,5 CC Cu-Lösung Nr. 2, 2 grm. Eisen vitriol, 7 CC HO und 3 grm. Wollastonit. Also im Aequivalent-Verhältniss (7 CC: 4 grm.).

Die aus diesem Versuche resultirende Hauptmasse war *hellbraun* (sepiabraun), dichter als früher und umschloss lebhaft glänzende Blättchen von *metallischem Kupfer*, namentlich da, wo vorher von der *rothen Ablagerung* am Glase gewesen war. Die Flüssigkeit war *vollständig farblos* und schied die bekannten *prismatischen Krystalle* in grosser Menge ab. Dieselben entstanden an der Oberfläche der festen Masse und auch an derjenigen der Flüssigkeit, so dass diese mit dem Stoffe derselben übersättigt scheint; dagegen zeigten sie sich nicht innerhalb der braunen Hauptmasse.

13. Versuch. Angewendet: 9 CC Cu-Lösung Nr. 2, 4 grm. Eisen-
vitriol, 6 grm. grober Wollastonit und 7 CC HO. Das Ver-
hältniss Fe : Cu ist also kleiner als Aequivalent-Verhältniss
(4 grm. : 7 CC). Erhitzt wurde 9 Stunden.

Die Producte gleichen mit geringer Abweichung den
vorigen. Die *Hauptmasse* ist *schwarzbraun* und enthält noch
viel unzersetztes Silicat. Die *Flüssigkeit* ist *völlig farblos*,
auf ihrer Oberfläche sind mit der Loupe kleine *Kupfer-
Blättchen* zu erkennen, von welchen man auch an mehreren
Stellen in der Hauptmasse wahrnimmt. Die *farblosen Kry-
stalle* sind zum Theil langprismatisch, zum Theil auch kurz
und dick; auch hier scheint die Flüssigkeit sich in übersättig-
tem Zustande zu befinden.

14. Versuch. Angewendet: 11 CC Cu-Lösung Nr. 2, 8 grm. Eisen-
vitriol, 8 grm. mässig fein geriebener Wollastonit und 4 CC HO;
also überwiegt das Eisen-Salz dem Aequivalent-Verhältniss
(4 grm. : 7 CC) und dem Kies-Verhältniss (3 grm. : 10 CC) um
ein Bedeutendes. Die Menge der in diesem Versuche ange-
wendeten flüssigen Körper stand in solchem Verhältniss zu
den festen und besonders zu dem Silicat, dass die Röhre nach
dem Erhitzen auf mehrere Stunden nur *sehr wenig farblose
Flüssigkeit* enthielt und diese *bei dem Erkalten* mehr und
mehr, *endlich ganz verschwand*. Aus diesem Grunde zeigt
die Röhre die verschiedenen Produkte des Processes nicht in
solcher Trennung von einander wie die früheren, sondern viel-
mehr in völliger Vermengung. Dadurch gewinnt sie aber an
Interesse für uns, weil wir hier die verschiedenen Substanzen
mehr oder weniger an dem Orte finden, wo sich ihre Bildung
eigentlich vollzog und wir so näheren Aufschluss über den
Process selbst erhalten. Bei der horizontalen Lage der Röhre

in der Kanone des Luftbades lagerte sich natürlich der Wollastonit auf der einen Längsseite derselben ab; über ihm breitete sich die Flüssigkeit aus und drang allmählig in ihn ein. Die lebhafteste Einwirkung fand also offenbar an der Berührungsfläche Beider statt. So sehen wir denn hier die eigentlichen Zersetzungsproducte, während die untere Fläche der Masse mehr einförmig *schmutzig olivengrün* und nur an einzelnen Stellen, wohin von oben mehr Lösung gedrungen war dunkler oder heller *roth* gefärbt ist. In den mannichfaltigsten Farben-Unterschieden (vom *dunkelbraunroth* bis zum *hellziegelroth* und *orangegeleb*) lagern sich dagegen an der oberen Glaswand die Zersetzungsprodukte ab. Auch die farblosen *prismatischen Krystalle* erscheinen überall als zwischengelagert, und was endlich die Hauptsache, das *metallische Kupfer*, anbetrifft, so ist dasselbe zwar nicht in grösserer Masse vereinigt, aber an *unzählig vielen Stellen innerhalb oder an der Grenze der rothen Substanzen in sehr glänzenden Blättchen* zu sehen. In welcher näher Beziehung das Metall zu diesem rothen Zersetzungsproducte steht, erhellt daraus, dass es auch dort gebildet wurde, wo die grünliche Hauptmasse roth gefärbt ist; und betrachtet man den gesammten Röhreninhalt von diesem genetischen Gesichtspunkte aus, so kann man eine überraschende Analogie mit dem Stücke eines natürlichen Ganges gar nicht verkennen.

Aus diesen vielfältig wiederholten Versuchen geht im Allgemeinen die unbestreitbare Thatsache hervor, dass *bei Wechselwirkung von Kupfervitriol, Eisenvitriol und Silicaten metallisches Kupfer entstehen kann*. Die Wichtigkeit dieses Ergebnisses ist um so grösser, als dadurch für diejenigen vorübergehenden wie folgenden Versuchsreihen, in denen mit Recht eine gleiche Reduction erwartet werden darf, das Ausbleiben derselben lediglich durch äussere Umstände verursacht erscheint. Oder wäre nunmehr irgend ein triftiger Grund anzugeben, warum bei Berührung der Vitriole mit Carbonat-Gestein nicht dasselbe eintreten sollte, wie mit Silicaten? Freilich will ich nicht verschweigen, dass man gegen die obigen Versuche selbst Einwürfe erheben könnte; allein die Nichtigkeit derselben werde ich im letzten Abschnitte dieses Kapitels nachweisen.

Das Kupfer, welches oben erhalten wurde, erscheint entweder in glänzendster Weise auf dem Meniscus des flüssigen Röhrenin-

halts oder als Ueberzug der Glaswandungen (Versuch 8) oder in einem bräunlich ziegelrothen Pulver (Versuch 10, 14) oder in der Masse des Rückstandes (Versuch 12, 13, 14). Es stellt meist einfache Blättchen dar, bisweilen tritt es auch krystallisirt auf (Versuch 12) und seine Menge ist je nach Verhältniss der Mischungen verschieden. Soweit man aus den Versuchen schliessen darf, ist *die Menge des ausgeschiedenen Kupfers um so grösser je mehr Eisenoxydul-Salz, je mehr Silicat und je weniger Wasser zugegen ist.*

Das *ziegelrothe Pulver* der Versuche 10 und 14 ist einfach Eisenoxyd und zeigt sich deutlich (Versuch 14) als die Hauptbildungsstätte des Kupfers. Es ist in Säuren schwer löslich und stimmt wohl in chemischer Hinsicht mit den früher (S. 28) beschriebenen *anormalen Eisenoxydhydraten* überein.

Die verschiedengefärbten *festen Rückstände* gestatten ihrer innigen Vermengung halber trotz aller Bemühung keine genaue Analyse. Die *schwarze*, namentlich im Anfang des Erhitzens vorübergehend sich bildende, Substanz enthält wie die früheren (S. 27) hauptsächlich Eisenoxyd neben Kupfer (als CuO und Cu_2O), und die *braunen bis ziegelrothen* Massen geben bei der Prüfung einen bis zum Verschwinden des Kupfers steigenden Gehalt von Eisenoxyd an. Sie nähern sich also in jeder Beziehung noch mehr dem natürlichen *Ziegelerz*.

Der *gallertartig-voluminöse Körper*, welcher besonders in Versuch 8 sichtbar war, ist nichts anders als Kieselsäure, die aus dem Wollastonit ausgeschieden wurde.

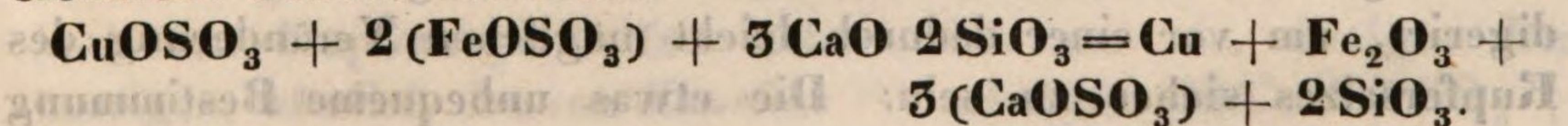
Die *restirende Flüssigkeit* ist in den meisten Fällen farblos geworden, und enthält dann nur schwefelsauren Kalk gelöst. Die *Krystalle*, welche sich bei längerem Stehen aus derselben abscheiden, sind *Gyps*. Sie wurden bis zu 4 Millimeter lang, und zeigten die gewöhnliche Form: $\infty \text{ P } (\infty \text{ P } \infty)$. — P mit noch einigen Klinoprismen. So selbstverständlich ihre Entstehung in unseren Versuchen ist, ebenso bemerkenswerth ist eine daran sich knüpfende Thatsache, welche die

Bildung von Gyps ($\text{CaOSO}_3 + 2 \text{HO}$) aus in wässriger Lösung befindlichem Anhydrit (CaOSO_3)

darzuthun geeignet ist. Obwohl man erwarten muss, in einer mit wässrigen Flüssigkeiten gefüllten und auf 210° erhitzten Röhre die Menge der Flüssigkeit beim Erkalten zunehmen zu sehen, so beob-

achtete ich mehrmals (Versuch 9, 14) grade das Gegentheil, ein völliges Verschwinden derselben. Man könnte dies vielleicht dadurch erklären wollen, dass die vorher mit Dampf erfüllten Zwischenräume des pulvrigen Rückstandes das Flüssige aufsaugen; allein im Zusammenhange mit der Erscheinung des allmählichen Auskrystallisirens von Gyps bleibt nur eine einzige Erklärung als die richtige übrig. Denn da an eine Verdunstung durch die Glaswandungen hindurch kaum zu denken ist, so vermag die fortschreitende Concentration der Lösung, in Folge deren ein Salz auskrystallisirt, nur durch eine Wasserentziehung auf anderem Wege begründet zu werden. Und diese wiederum ist am einfachsten zu erklären, wenn man dieselbe durch den gebildeten Körper selbst bewirken lässt, sobald dies wie ersichtlich in unserem Falle chemisch möglich ist. Ich bin daher überzeugt, dass beide Erscheinungen (das Verschwinden der Flüssigkeit und die Bildung der Gypskrystalle) auf einem und demselben Vorgange beruhen, nämlich der *Umwandlung des ursprünglich im Wasser gelösten wasserfreien Kalksulfats (Anhydrit) in wasserhaltiges Kalksulfat (Gyps)*. Bei den mannichfaltig abweichenden Ansichten über die Beziehungen der beiden Salze im Mineralreiche erschien mir diese Thatsache interessant genug, um an dieser Stelle mitgetheilt zu werden.

Werfen wir nach dem Mitgetheilten nun noch einen Blick auf den *Process im Ganzen*, so erkennen wir die höchst einfache Wechselwirkung, in welche die Substanzen treten und deren Erfolg die Abscheidung des metallischen Kupfers neben Ziegelerzartigen Massen, reinem Eisenoxyd und Zersetzungsprodukten der Silicate ist. Im Wesentlichen kann man dieselbe durch das übersichtliche Schema darstellen:



Die leichte Zersetzbarkeit des Wollastonit durch die Vitriol-Lösungen veranlasste mich zu einer Reihe von Versuchen über das *Verhalten der Kupfervitriol-Lösung zu Wollastonit in höherer Temperatur*. Zunächst leitete mich dabei die Absicht, der von *Bischof* (a. a. O. II., 1885) aufgeworfenen Frage, „ob ausser den alkalischen Silicaten auch Kalk- und Magnesia-Silicate u. s. w. diese Zersetzung (nämlich des Kupfersulfats zu Kupfersilicat) bewirken können“, wenn möglich eine Antwort zu ver-

schaffen. Sodann war es nicht unwahrscheinlich, dabei künstlich zu jenen drei Silicaten des Kupfers zu gelangen, welche als schwarzes, blaues und grünes Silicat häufige Gangmineralien sind und noch kürzlich von *F. Field* ausführlicher untersucht wurden.¹⁶⁾

Wenngleich nun meine Versuche in diesen beiden Punkten bis jetzt resultatlos waren,¹⁷⁾ so führten sie mich doch zu einem basischen Kupferoxyd-Sulfat, dessen Constitution von allen bisher dargestellten abweicht und daher wohl einer Mittheilung werth ist.

Basisches Kupferoxyd-Sulfat. ($5 \text{ CuO} \ 2 \text{ SO}_3 + 3 \text{ HO}$).

Erhitzt man Wollastonit mit Kupfervitriol-Lösung (z. B. 7 grm. auf 30 CC Lösung Nr. 2) hinreichend lange auf 100° , so entfärbt sich die Flüssigkeit vollständig und der feste Röhreninhalt wird *blassgrün*. Jene enthält neben Kalksulfat nur sehr wenig Kieselsäure, während dieser ein Gemenge des neuen *grünen* Kupfersalzes mit unzersetztem Wollastonit und gallertartiger Kieselsäure ist. Da eine Trennung des neuen Salzes weder durch vollständige Zersetzung des Wollastonit, noch durch Schlemmen möglich und ebensowenig ein Lösungsmittel zu finden war, mittelst dessen man das Salz *unverändert* hätte isoliren können, so vermochte ich dasselbe bis jetzt noch nicht *rein* darzustellen. Die grüne Gesamtmasse bleibt bis 360° an Farbe unverändert; geglüht, verliert sie neutrales Wasser und wird schwarz; durch Ammoniak und Säuren wird das Kupfersalz ausgezogen und Wollastonit nebst Kieselsäure zurückgelassen. Um seine Zusammensetzung zu erfahren, wurde die Masse mit Ammoniak bis zur völligen Entfärbung behandelt, und in dieser Lösung mit allen nöthigen Vorsichtsmaassregeln das CuO , CaO und SO_3 bestimmt.¹⁸⁾ Absichtlich hatte ich die Masse nicht allzulange mit heissem Wasser (zur Entfernung des Kalksulfats) digerirt, um vor einer dadurch leicht möglichen Veränderung des Kupfersalzes sicher zu sein. Die etwas unbequeme Bestimmung

¹⁶⁾ F. Field in Kenngott, Uebersicht der mineral. Forschungen. 1861. S. 31.

¹⁷⁾ Eine Röhre, in welcher ich bei Einwirkung von Kupfervitriol auf Wollastonit nach zwölfstündigem Erhitzen auf ca. 200° in der That einen schwarzen, blauen und grünen Körper erhalten hatte, zersprang leider kurz vor der Untersuchung.

¹⁸⁾ Die SO_3 als BaOSO_3 , der CaO durch Glühen des Oxalats, das CuO als Cu_2S (H. Rose, Pogg. Ann. CX., 138). Ich will hier nicht unterlassen zu bemerken, dass ich den aus dem CuS durch Glühen im H-Strom erhaltenen Kupferglanz (Cu_2S) theils in Drähten und Aesten theils in schönen, glänzenden, aber schwer erkennbaren Krystallen gebildet fand.

des Wassergehaltes unserer Verbindung vollzog ich durch Feststellung des Verlustes der Gesamtmasse an HO und des Gehaltes derselben an Kupfersalz in der unten näher ersichtlichen Weise.

Die Analyse der H_3N -Lösung		I.	II.
ergab	CuO	0,3964	0,3906
	CaO	0,0018	—
	SO ₃	0,1613	0,1530

Abzüglich der dem CaO-Gehalt entsprechenden SO₃ ist also das Verhältniss CuO : SO₃ = 2,5 : 1, welches bei dem fast gleichen Aequivalent-Gewicht (CuO = SO₃) auf die Constitution des wasserfreien Salzes = 5 CuO 2 SO₃ führt.

Es gaben 0,8615 grm. der lufttrocknen Masse mit H₃N behandelt 0,5079 grm. Rückstand.

0,3632 grm. der lufttrocknen Masse enthalten demnach 0,1491 grm. an Kupfersalz + Kalksulfat und diese

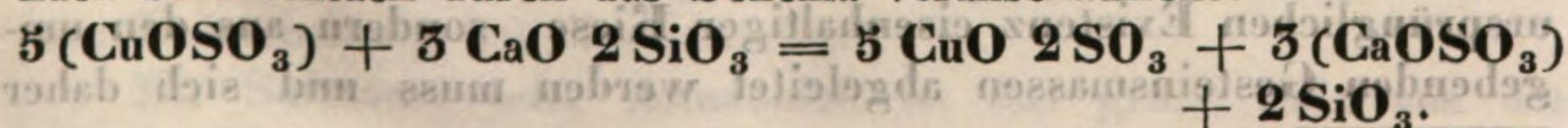
0,3632 grm. der Masse verloren HO	—100° =	0,0039
	100—120° =	0,0016
	120—165° =	0,0005
	165—360° =	—
	geglüht =	0,0150

Das bis 165° entweichende HO gehört unzweifelhaft zum grössten Theile dem Kalksulfat. Zieht man einerseits die aus diesem Verlust berechnete Menge Kalksulfat von den 0,1491 grm., und andererseits von dem Glühverlust = 0,0150 grm. die für den beigemengten Wollastonit aus obiger Analyse desselben sich ergebende Zahl = 0,0025 grm. (1,21 %) ab, so berechnet sich, dass 0,1204 grm. des Kupfersalzes 0,0125 grm. HO verlieren.

Aus diesen Daten findet man genau genommen die Formel unseres Salzes = (5 CuO 2 SO + 3½ HO); in Rücksicht aber der Unsicherheiten der Wasserbestimmung ziehe ich die Formel

(5 CuO 2 SO₃ + 3 HO) = 2 (CuOSO₃) + 3 (CuOH) vor, welche 64,96 % CuO, 26,19 % SO₃ und 8,85 % HO verlangt. Aus der ganzen Reihe der bekannten natürlichen und künstlichen basischen Kupferoxyd-Sulfate nähert sich nur ein einziges dem unsrigen, nämlich das von Roucher¹⁹⁾ erhaltene (18 CuO 7 SO₃ + 28 HO), welches viel wahrscheinlicher als (5 CuO 2 SO₃ + 8 HO) zu betrachten ist und sich also nur durch + 5 HO von unserem Salze unterscheidet.

Die Einwirkung von Kupfervitriol auf Wollastonit wird darnach sehr einfach durch das Schema veranschaulicht:



¹⁹⁾ Roucher in Liebig und Kopp, Jahresbericht. 1860. S. 193.

Becquerel und *Kuhlmann* erhielten bei der analogen Zersetzung mit CaOCO_2 ein Salz $= (4 \text{ CuOSO}_3 + 3 \text{ HO})^{20)}$.

Der Versuch, das neue Sulfat vielleicht durch vorsichtige Neutralisation der ammoniakalischen Lösung unverändert rein zu erhalten, führte zu keinem Resultat; als ich die Lösung sehr allmählig bis zur Entfärbung mit HCl versetzte, fiel zwar ein *blassgrünes Pulver* nieder, allein dasselbe enthielt nur sehr wenig und offenbar beigemengte SO_3 .

Angewandte Mengen über		I.	II.
CaCl im Vacuo getrocknet		0,0990 = 100,00	0,3058 = 100,00
verloren bis 100°	HO	0,0030 = 3,03	0,0092 = 3,01
und gaben	HO	—	(0,0631 = 20,73)
bei der	CuO	0,0743 = 75,01	0,2209 = 75,51
Analyse	SO ₃	—	0,0023 = 0,75

Die anwesende SO_3 auf H_4NOSO_3 berechnet, ist die Differenz in II. (für HO) um 1,25 zu vermindern.

Daraus leitet sich für das *blassgrüne Pulver* die Constitution ab:

	Berechnet	Gefunden
$3 \text{ CuO} \ 4 \text{ HO} =$		
CuO	76,78	76,47
HO	23,22	23,53
	100,00	100,00

Auf diese Weise wird also nur ein Kupferoxydhydrat gefällt.

E. Kupfervitriol und Eisenoxydul-Silicate.

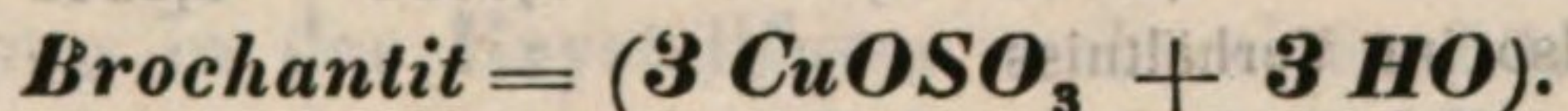
Ist die in der vorigen Versuchsreihe festgestellte Zersetzung der Silicate in der That allgemeingültig, so umfasst sie offenbar auch diejenigen Glieder dieser Gruppe, deren mehr oder minder vorwaltende Basis das Eisenoxydul ist. In diesem Falle aber wird ein Hauptzersetzungsproduct der Eisenvitriol sein, von dem wir anfangs zur Einleitung des Processes und zur Reduction des Kupfervitriols absichtlich zusetzten, und es leuchtet nunmehr ein, dass dies gar nicht nöthig gewesen wäre. So wird man von selbst auf die Versuche geführt, mit denen wir uns im Folgenden beschäftigen wollen, und deren Erfolg nach dem Obigen klar voraus bestimmt zu sein scheint. Die geologische Bedeutung derselben beruht darauf, dass sie die Bildung des Kupfers auf solchen Lagerstätten erklären, wo das reducirende Agens, das Eisenoxydul, nicht aus der ursprünglichen Existenz eisenhaltiger Kiese, sondern aus den umgebenden Gesteinsmassen abgeleitet werden muss und sich daher

²⁰⁾ *Becquerel* in *Graham-Otto*, Lehrbuch II., 3. S. 240; *Kuhlmann* in *Liebig und Kopp*, Jahresbericht 1859. S. 763.

eine besonders nahe Beziehung zwischen Metall und Muttergestein offenbart.

Zur Ausführung der Versuche wählte ich dreierlei Silicate: *Anthophyllit* (Grönland), *Hornblende* (Wolfsberg) und *Basalt* (Wittgensdorf in Sachsen), und erhitze sie in feinstgeriebenem Zustande mit Kupfervitriol-Lösung in zugeschmolzenen Röhren auf 210° . Allen Bemühungen zum Trotz habe ich indess mit Ausnahme eines einzigen, übrigens sogar zweifelhaften, Falles *niemals* metallisches Kupfer erhalten, obschon eine Reductionsthätigkeit direkt dadurch erwiesen wurde, dass sich mehrmals die *farblos* gewordene Flüssigkeit beim Stehen an der Luft *bläute*, einen grünlichen aus Kupferoxyd und Kieselsäure bestehenden Körper absetzte und mit den Reagentien einen beträchtlichen Gehalt an Kupferoxyd ergab, also offenbar Kupferoxydul enthielt. Ebenso waren in dem festen Rückstande *rothgefärbte*, durchsichtige Theilchen wahrzunehmen (Cu_2O -Silicat?).

Von den übrigen Zersetzungsproducten ist ausser einem sogleich zu besprechenden basischen Kupferoxyd-Sulfat nichts Besonderes anzuführen. Das *Eisenoxyd(hydrat)* erscheint theils in rothen Krusten an der Röhrenwand, theils als rothes oder gelbbraunes Pulver in der Rückstandsmasse; *Gypskrystalle* bildeten sich, wie in der Versuchsreihe D nach längerem Stehen der Röhren, da unsere sämtlichen angewendeten Silicate Kalkerde enthielten; sehr kleine aus der Flüssigkeit beim Erkalten niederfallende *weisse Schüppchen* (von Kieselerde?) entzogen sich der Untersuchung. Von hervorragendem Interesse dagegen ist das Zersetzungsproduct, der



Nicht lange, nachdem die Röhren in's Luftbad gelegt, ist die blaue Flüssigkeit entfärbt und statt dessen die Masse mit einem prächtig grünen, glasglänzenden und deutlich krystallisirten Körper vermengt, dessen Eigenschaften besonders da erkenntlich werden, wo er sich am Glase angeheftet hat.

Zuerst glaubte ich *Dioplas* vor mir zu haben; allein da die Analyse einiger ausgesuchter Körnchen deutlich Schwefelsäure nachwies, so konnte kaum ein Zweifel obwalten, dass hier eine Bildung von *Brochantit*-Krystallen stattgefunden hatte. Die weitere Untersuchung hat dies bestätigt.

Mit Salzsäure oder Ammoniak ist das grüne Salz aus der innigen Vermengung mit dem unzersetzten Silicat auszuziehen; für

sich erhitzt, wird es braun; unter dem Mikroskop sieht man die Krystallformen sehr deutlich. Die Mehrzahl derselben gleicht in ihrem Typus den nach der Brachydiagonale verlängerten *Baryt*-Krystallen von Schriessheim und der Auvergne und ist also nach der *Naumann'schen* Stellung der *Brochantit*-Krystalle und seiner Symbolik die Combination: $(\infty P. \bar{P} \infty. \infty \bar{P} \infty)$. Das Brachypinakoid fehlt bisweilen und gibt dadurch den Gestalten ein octaëdrisches Aussehen; häufiger aber wird es vorherrschend und macht die Individuen tafelförmig. An einzelnen Krystallen war noch das Makropinakoid $\infty \bar{P} \infty$ und ein Brachydoma $m \bar{P} \infty$ vorhanden, und mehrfach schien auch eine zwillingsartige Durchwachsung zweier langprismatischer Individuen unter einem Winkel von 60° , wie beim *Staurolith*, vorzukommen.

Die quantitative Analyse wurde in derselben Weise wie bei dem oben (S. 40) besprochenen basischen Kupferoxyd-Sulfat ausgeführt, da durch Schlemmen keine befriedigende Trennung des grünen Salzes von dem Silicat erzielt werden konnte. Das ausgewaschene Gemenge beider, bis im Waschwasser keine Schwefelsäure mehr nachzuweisen war, wurde mit Ammoniak behandelt, so lange dasselbe noch Kupferoxyd auszog. In dieser Lösung wurden Kupferoxyd und Schwefelsäure wie dort bestimmt, der Gehalt unseres Salzes an Wasser an einer besondern Probe festgestellt. Die Resultate sind folgende:

Die H_3N -Lösung	I.	II.	III.
enthielt			
$\left. \begin{array}{l} SO_3 \\ CuO \end{array} \right\}$	0,0253 0,0794	0,0280 0,0854	0,2154 0,6343
also im Verhältniss			
$SO_3 : CuO$	1:3,14	1:3,05	1:2,94
im Mittel		3,04	

Bei dem fast gleichen Aequivalent-Gewicht von CuO und SO_3 führt dies auf die Constitution des wasserfreien Salzes $= 3 CuOSO_3$.

0,1148 grm. des Gemenges (grünes Salz + Silicat) verloren beim Glühen 0,0074 grm. und hinterliessen nach Behandlung mit H_3N einen Rückstand (Silicat) $= 0,0631$ grm. Da nun 0,5760 grm. Silicat (Hornblende) 0,0045 grm. verloren, so berechnet sich daraus, dass

0,0512 grm. grünes Salz 0,0069 grm. HO enthielten.

Mit Zugrundelegung der obigen Formel für das wasserfreie Salz und mit Berücksichtigung der Unsicherheiten in der Bestimmung ergibt sich demnach für unser Salz die Constitution

$3 CuOSO_3 + 3 HO$.

Diese Zusammensetzung entspricht nun freilich nicht derjenigen, welche z. B. *Rammelsberg* (Mineralch. S. 268) aus den bisherigen Analysen des natürlichen Brochantit ableitet = $(4 \text{ CuOSO}_3 + 3 \text{ HO})$, allein ich bin entschieden der Meinung, dass die obige den wahren Ausdruck für den Brochantit gibt. Nicht nur deshalb, weil die Analysen von *Magnus*, *Forchhammer*, *Risse* und *Rivot* unter einander abweichen, sondern vorzüglich, weil das von *Rivot* untersuchte *krystallisirte* Mineral sehr übereinstimmende Zahlen mit den meinigen liefert und *Rammelsberg* dieselben bei Aufstellung seiner Formel ganz unberücksichtigt gelassen hat. Die beifolgende Uebersicht wird dies bestätigen:

	natürlichen Brochantit		künstlichen Brochantit	
	Rammelsberg	Risse	Rivot	Wibel
	nach der abgel. Form.	Pogg. Ann. CV, 614	nach Abzug der Beimengungen	
	$(4 \text{ CuOSO}_3 + 3 \text{ HO})$	$(7 \text{ CuO } 2 \text{ SO}_3 + 6 \text{ HO})$	$(3 \text{ CuOSO}_3 + 3 \text{ HO})$	
SO ₃	17,70	19,3	20,00	21,50
CuO	70,34	67,6	64,85	63,99
HO	11,96	13,1	15,15	14,51
	100,00	100,0	100,00	100,00

Demgemäss glaube ich bestimmt aussprechen zu dürfen, dass dem Brochantit die Formel = $(3 \text{ CuOSO}_3 + 3 \text{ HO})$ zukomme. Wenn *Becquerel*, *Kuhlmann* und *Field* die von ihnen künstlich erhaltenen Salze, welche der Formel $(4 \text{ CuOSO}_3 + 3 \text{ HO})$ entsprechen, als *Brochantit* betrachten, so habe ich dagegen zu bemerken, dass dieselben eine Bestimmung dieser Identität nicht zulassen, da sie als amorphe Substanzen nicht, wie das meinige, eine Uebereinstimmung in der Krystallform nachweisen können.

Beiläufig sei noch erwähnt, dass durch die künstliche Darstellung des Brochantit die aus den Analysen von *Magnus* herrührende Ansicht, als sei das von diesem Forscher gefundene Zinn-oxyd ein wesentlicher Bestandtheil des Mineralen, widerlegt wird.

Aus der Bildung des Brochantit in meinen Versuchen erklärt sich endlich auch, warum in denselben keine Reduction des Kupfer-vitriols zu metallischem Kupfer bewirkt wurde. Denn da es eben die Säure dieses Salzes ist, welche das Eisenoxydul dem Silicat entziehen soll, mit dem Freiwerden derselben aber die Entstehung des unlöslichen Brochantit verknüpft ist, so gelangen die beiden Agentien nicht in dem Zustande der vielseitigen Berührung an einander, welche zum Gelingen der Reduction nöthig zu sein scheint.

Würde die Bildung des *Brochantit* verhindert oder derselbe in Lösung versetzt werden können, so träte unzweifelhaft die in den früheren Versuchsreihen nachgewiesene Reaction ein. Ein Zusatz freier Schwefelsäure zu den Mischungen, den man in der Natur etwa durch Verwitterung von Eisenkies herleiten könnte, bleibt ohne Erfolg, soweit ich wenigstens aus einigen Versuchen schliessen darf.

F. Reduction von Kupferoxyd-Salzen durch Eisenoxydulsalze auf trockenem Wege.

In dem ganzen bisherigen Verlaufe unserer Betrachtungen habe ich die geologische Bedeutung meiner Versuche vorwiegend betont, weil dieselben in der That für die genetische Erklärung der natürlichen Kupferlagerstätten am fruchtbarsten zu werden versprechen. Nunmehr sei es gestattet, auf die allgemein-chemische Wichtigkeit derselben hinzuweisen und einige hieran sich anschliessende Versuche mitzutheilen, welche überdies auf einen durch seine so lange räthselhaft gebliebene Natur bekannten Körper führen.

Die reducirende Wirkung des Eisenoxyduls auf Metallsalze ist in der Chemie bekannt bei den Salzen des Quecksilbers, Silbers, Golds und Palladiums, bei welchen sie ohne Zusatz anderer die Schwefelsäure bindender Substanzen erfolgt. Die vorliegenden Versuche haben nun gezeigt, dass auch das Kupfer zu dieser Metallgruppe zu rechnen ist, nur dass es den Uebergang zu den nicht reducirbaren Metallsalzen insofern andeutet, als seine Reduction nicht bei gewöhnlichen Temperatur- und Druck-Verhältnissen und nicht ohne Gegenwart von die Schwefelsäure entfernenden Stoffen erzielt wird. Immerhin aber wird durch das Verhalten der Kupfersalze gegen Eisenoxydulsalze die nahe Stellung des Metalles zu den sogenannten edlen Metallen gerechtfertigt.

Ausgehend von dieser allgemeineren Anschauung suchte ich die reducirende Kraft des Eisenoxyduls auch auf andere Weise festzustellen, und gelangte so zu den nachfolgenden Versuchen auf trockenem Wege. Eine Hauptaufgabe dabei war die Ausschliessung jedes andern Reductionsmittels einerseits und jeder möglichen Oxydation andererseits; letzteres wurde durch sorgfältigsten Ausschluss der Luft, ersteres durch Anwendung der Carbonate beider Metalloxyde und Vermeidung jedweder organischer Substanzen erreicht. Die Sulfate vermied ich vorerst noch, um nicht einer Täu-

schung durch die bei Zersetzung des Eisenvitriols in höherer Temperatur freiwerdende Schweflige Säure zu unterliegen.²¹⁾

15. Versuch. Auf den Boden eines hessischen Tiegels wurde etwas geschmolzener Borax mit entwässertem Natron-Bicarbonat gethan, darüber (unter stetem Zuleiten von Kohlensäure in den Tiegel) das Gemenge von käuflichem Cuprum carbon. pur. mit überschüssigem feingeriebenen Spatheisenstein (von Siegen) und etwas NaOCO_2 geschichtet, und dieses wieder mit einem Gemisch von einfach und doppelt kohlensaurem Natron und Borax bis zum Tiegelrande bedeckt. Der verschlossene Tiegel ward alsdann $1\frac{1}{2}$ Stunden lang einer starken Hellrothgluth ausgesetzt. Nach dem Erkalten zeigte sich ein schöner kleiner Regulus von metallischem Kupfer und darüber eine sehr dichte, dunkelbraune bis schwarze Eisenoxyd-Schlacke, welche noch unzählige kleine *Blättchen von Kupfer* umschloss. Durch Anfeilen oder Zerreiben und Abschlemmen konnten die letzteren sichtbar gemacht werden.

16. Versuch. Wie mit Boraxglas geht die Reduction auch mit Kieselglas, und ebenso sind durchaus nicht so sorgfältige Sicherheitsmaassregeln gegen den Luftzutritt nöthig, wie sie bei dem vorigen Versuch getroffen waren.

14 Theile gestossenes Glas, 2 Theile Kupfer-Carbonat und 7 Theile Eisen-Carbonat gaben nach ca. zweistündigem Erhitzen einen kleinen *Kupfer-Regulus* (von übrigens eigenthümlicher Beschaffenheit) und ein dunkelbraunes Glas mit stellenweise eingesprengten prächtigen *Metallflittern*, die unter dem Mikroskop deutlich als Krystalle und zwar als Octaëder und Cubo-Octaëder zu erkennen waren.

17. Versuch. 10 Theile Glas, 1 Theil reines Kalk-Carbonat, 1 Theil Kupfer-Carbonat und 1,5 Theile Eisen-Carbonat lieferten schon nach kaum einstündigem Schmelzen ein ruhig fliessendes Glas, welches mit einem Eisendraht umgerührt wurde. Beim Zerschlagen des Tiegels ward eine homogene, dichte, hellbraune Masse erhalten, in welcher völlig gleichmässig die glänzenden und ebenfalls leicht als Krystalle erkennbaren *Kupferflitter* vertheilt sind.

²¹⁾ Die Vermuthung, die Reduction des Kupfers in den folgenden Versuchen erfolge durch das bei Zersetzung des Spatheisensteins entbundene Kohlenoxyd [$2(\text{FeOCO}_2) = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2 + \text{CO}$] ist hinfällig, seitdem umgekehrt erwiesen worden, dass unreines Kupfer die Kohlensäure in Kohlenoxyd umwandelt.

Aus diesen Versuchen ersieht man zunächst, dass eine reducirende Wirkung des Eisenoxyduls auf Kupferoxyd-Salze bis zur Abscheidung von Metall ausser allem Zweifel steht, und man ein Recht hat, das Ausbleiben derselben gewissen äussern Umständen zuzuschreiben (Versuchsreihe C.). Das Erscheinen eines Regulus ist selbstverständlich nur abhängig von der Leichtflüssigkeit und dem specifischen Gewicht der Schlacke. Die in allen Versuchen erhaltenen Gläser erinnern aber sofort an ein längst auf geheim gehaltenem Wege dargestelltes Kunstproduct, das

Aventuringlas.

Früher nur in *Murano* bei Venedig angefertigt und allein von dort über Europa verbreitet, haben *Gahn's* und *Wöhler's* Beobachtungen, dass die in dem Glase enthaltenen Flitter Krystalle von metallischem Kupfer seien, im Jahre 1846 die Franzosen *Frémy* und *Clémandot* auf ein Verfahren geführt, welches von dem wirklichen nur wenig abweichen kann, da die Producte an Güte ziemlich gleich sind. Auch *Pettenkofer* hat nach derselben Methode sowohl Kupfer in grösseren Massen, als auch das eigentliche Aventurin bekommen.²²⁾ Heut zu Tage sieht man dasselbe vielfältig an Schmucksachen verwendet, da es ebensowohl auf deutschen wie französischen Glashütten dargestellt verhältnissmässig sehr billig ist, wodurch freilich das durchsichtigere, ächte venetianische Glas fast ganz verdrängt wurde. Das übliche Verfahren besteht in dem Zusatz von Kupferhammerschlag und Eisenhammerschlag zu der Glasmischung, und offenbar ist hier die ähnliche Reduction wie in meinen Versuchen die wirkende Ursache. Insofern haben also schon die erwähnten Forscher die reducirende Thätigkeit des Eisenoxyduls nachgewiesen; allein ich darf meinen Nachweis wohl als fundamentaleren bezeichnen, weil dort auch Kupferoxydul und, was bei Anwendung von gewöhnlichem Hammerschlag kaum zu vermeiden sein dürfte, geringe Mengen der beiden Metalle selbst zugegen sind. Indem ferner bei Gebrauch eines reinen Oxydulsalzes ungleich mehr Reductionsmittel anwesend ist als beim Oxyduloxyd, so liegt nunmehr die Möglichkeit nahe, ein weniger Eisenoxyd haltendes also noch helleres Aventuringlas als bisher bereiten zu können.

²²⁾ Wöhler, Ann. Chem. Pharm. XLV. (1843.) S. 134.
 Frémy und Clémandot, Comt. rend. Fev. 1846. Nr. 8.
 Pettenkofer, Abhandl. der naturw. techn. Comm. der Bayrischen Akademie zu München. 1857. Bd. I, 123.

G. Einwürfe gegen und Bestätigung für meine Versuche. Schluss.

Wie im Vorhergehenden mehrfacher Belege meiner Versuche durch die Beobachtungen Anderer gedacht worden ist, so ist auch auf einige Einwürfe gegen dieselben hingewiesen. Von den letzteren will ich den einzigen bedeutungsvollen, weil überhaupt möglichen, von ersteren noch zwei Thatsachen mittheilen, welche mir bisher nicht gehörig gewürdigt zu sein scheinen.

Der Einwand gegen die von mir angenommene Auffassung der Versuche gründet sich auf die leichte Reducirbarkeit der Kupferoxyd-Salze durch organische Substanzen, welche zumal in einer mit meinen Versuchen übereinstimmenden Weise von *Sénarmont*²³⁾ nachgewiesen wurde. Dieser Chemiker schloss nämlich verbrennliche Substanzen mit Kupferoxyd-Salzen ein, erhitze bis auf ca. 250° und erhielt metallisches Kupfer in Blättchen oder Fäden. Die Wiederholung ergab mir ein gleiches Resultat; ich erhitze die Lösung des CuOSO_3 mit Stückchen Papier und Holz und bekam das Metall in grösseren Blättchen und als feines krystallinisches Pulver, daneben auch Schwefelkupfer. Sollte nun nicht vielleicht in den früheren Versuchen das ausgeschiedene Metall einer solchen Ursache sein Dasein danken? Ist es doch kaum möglich, so ganz und gar jede Spur organischer Stoffe von unseren Experimenten auszuschliessen! Eine kurze Ueberlegung wird indess diese Frage auf das Bestimmteste verneinen lassen. Wenn die geringe Menge Metall, die stets erhalten wurde, jene Vermuthung zu stützen scheint, so vergisst man dabei, sowohl dass bei jenen Processen ein grosser Theil des vorhandenen Kupfers in das restirende schwarze Ziegelerz ($\text{Cu}_2\text{O} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{HO}$) übergeht und der Reduction entzogen wird, als auch dass die wirkliche Menge Kupfer schwer zu bestimmen ist, weil dasselbe in dem Rückstand zerstreut liegt. Andererseits aber würde der sichtbar kräftigen Oxydation des Eisenoxyduls zu Eisenoxyd keine Reduction gegenüberstehen, also keine Sauerstoff-Quelle zu finden sein, wenn wir auch ganz von der schon früher besprochenen Unwahrscheinlichkeit einer Oxydation des Eisens bei Gegenwart organischer Substanzen absehen. Zudem genügt ein Blick auf die obigen Versuche in D, um die nahe genetische Beziehung zwischen dem rothen $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{HO}$ und dem Kupfer

²³⁾ H. Sénarmont, Ann. de chim. et phys. [3]. XXXII. (1851.) S. 140.

zu erkennen, welche andernfalls nicht zu begreifen wäre, wie denn endlich ein direkter Versuch darzuthun schien, dass jene Reduction durch organische Stoffe *bei Gegenwart von Silicaten gar nicht* eintritt. Schloss ich nämlich Kupfervitriol-Lösung mit Wollastonit und Holzfragmenten ein, so entfärbte sich die Lösung, aber es war kein metallisches Kupfer wahrzunehmen; offenbar beruht dies darauf, dass die Bildung des Sulfats ($5 \text{ CuO} + 2 \text{ SO}_3 + 3 \text{ H}_2\text{O}$) bei niedrigerer Temperatur erfolgt, als eine Einwirkung des Holzes auf die Lösung. Aus noch anderen leicht ersichtlichen Gründen wie aus den eben erwähnten muss ich mit grösster Bestimmtheit entnehmen, dass in keinem Falle organische Substanz die wirkende Ursache war, und dass ein von dieser Seite kommender Einwurf völlig ungegründet ist.

Von den zwei Beobachtungen, welche umgekehrt die meinigen zu stützen scheinen, will ich nicht verschweigen, dass die eine für mich wenig Bedeutung hat, weil sie in jeder Beziehung unvollständig und unklar ist.

X. *Landerer*²⁴⁾ gibt nämlich an, beim Auflösen verschiedener Stahlsorten mittelst Kupferchlorid (CuCl) in salzsaurer Lösung beim Stehenlassen der Lösung dieselbe nach mehreren Tagen einmal „voll der schönsten Krystalle metallischen Kupfers, welche einen prächtigen Metallglanz besaßen und sich in der grünlich gefärbten Flüssigkeit sehr schön ausnahmen“, erhalten zu haben. Verhält sich die Sache in der That so einfach wie angegeben, so ist kein anderes Reductionsmittel aufzufinden, als das beim Lösen des Stahls gebildete Eisenchlorür (FeCl), welches dann unter Oxydation zu einem basischen (?) Chloride das Kupfer des Kupferchlorids (CuCl) oder Kupferchlorürs (Cu_2Cl) abgeschieden hätte. Es würden sich danach die Chlor-Verbindungen des Eisens und Kupfers analog den Sulfaten ihrer Oxyde zersetzen, nur freilich schon bei den gewöhnlichen Temperatur- und Druck-Verhältnissen. Dieser Process will mir indess wenig einleuchten; denn ist es einerseits eine allbekannte Thatsache, dass umgekehrt Kupfer das Eisenchlorid zu Chlorür reducirt, worauf ja sogar eine quantitative Bestimmungsmethode für Fe_2O_3 neben FeO beruht, so muss ich andererseits noch ausdrücklich bemerken, dass es mir trotz wiederholter Versuche nicht gelang, nach *Landerer's* Angabe metallisches Kupfer zu erhalten. Ich glaube daher, dass bei jener Beobachtung

²⁴⁾ *Landerer* in *Buchner's N. Repert. für Pharmacie*. Bd. VIII. (1859.) S. 38.

ein ganz anderer Stoff und Process (? ein Kohlenwasserstoff) gewirkt hat, und erwähne desshalb ihrer an dieser Stelle mehr um die Aufmerksamkeit der Chemiker wieder auf sie hinzulenken, als zur Stütze meiner Versuche.

Positiver dagegen tritt uns die zweite Wahrnehmung entgegen. *Alb. Müller*, ²⁵⁾ welcher sich in einem Aufsatz „über die Kupferminen am Oberrhein“ einer Reduction der Kupfersalze durch Eisenoxydul und einer dem entsprechenden Bildung des Gedieng-Kupfer günstig zeigt, äussert zum Belege dafür: „Es mögen manche Oxydations- und Reductionsprocesse in der unorganischen Natur vor sich gehen, die wir noch gar nicht kennen, und unter Umständen, wo wir sie nicht vermutheten. Als ich neulich in *Framont* in den Vogesen war, fand ich, dass in den leicht gerösteten Kupferkieshaltigen Eisenkieshaufen, welche zur schnellen Vitriolisation Wind und Wetter ausgesetzt wurden, das Kupfer, mitten in diesem energischen Oxydationsprocess, sich metallisch ausgeschieden hatte, wobei wahrscheinlich das Eisenoxydul des eben entstandenen Vitriols dem sich bildenden Kupferoxyd wieder den Sauerstoff entrissen hatte. Es war dies ein fataler Umstand für die dortigen Chemiker, welche grade darauf bedacht waren, einen für die Färberei dienlichen kupferhaltigen Eisenvitriol zu gewinnen.“ Der Wortlaut dieser Angabe stellt eine vollkommene Aehnlichkeit dieser Erscheinung mit den Resultaten meiner Versuche unter ähnlichen Verhältnissen (wenigstens der Temperatur) ausser allen Zweifel, und wenn hier Eisenvitriol auf Kupfervitriol direkt reducirend wirkt, während in den Versuchen 3 und 4 dies nicht erreicht wurde, so mag der Grund dafür darin liegen, dass hier beide Oxyde einander wirklich in ihrem „Entstehungs“- , nicht blos in ihrem „Freiwerdungs“- Momente berühren. Es ist indessen auch nicht zu leugnen, dass die beim Rösten sich entwickelnde Schweflige Säure die Ausscheidung metallischen Kupfers veranlasst haben kann, wodurch dann freilich die stützende Analogie für meine Ergebnisse wegfällt.

Es sei nun zum Schlusse gestattet, die Hauptresultate meiner Versuche übersichtlich zusammenzustellen:

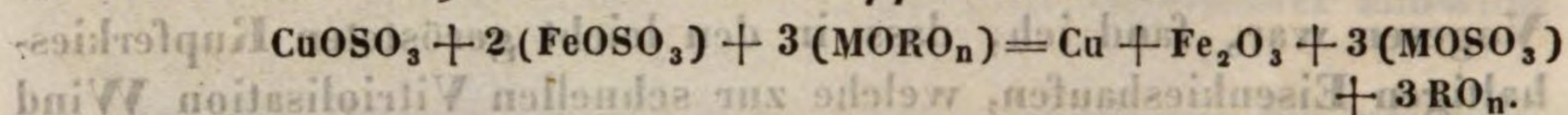
1. Das *Kupfer*, welches in mehrfacher Beziehung als ein Uebergangsglied der unedlen zu den edlen Metallen zu bezeichnen ist, offenbart diesen Charakter auch durch das Verhalten seiner

²⁵⁾ Alb. Müller, Verhandl. der naturf. Gesells. in Basel. 3. Hest. 1856. S. 434.

Oxydsalze zu Eisenoxydul, indem unter gewissen Bedingungen die Verwandtschaft des Eisenoxyduls zum Sauerstoff grösser wird als zum Kupfer, ebenso wie bei den Lösungen des Quecksilbers, Silbers, Golds und Palladiums.

II. Je nach der Aenderung der Bedingungen ändert sich die Intensität dieser reducirenden Wirkung des Eisenoxyduls:

1. Erhitzt man die Gemenge der Salzlösungen bei Gegenwart von Substanzen, welche die Schwefelsäure entziehen können (*Alkalien, Carbonate, Silicate*), in zugeschmolzenen Röhren auf ca. 200° , so wird unter Bildung verschiedener Produkte (*Eisenoxyde, Ziegelerz etc.*) metallisches Kupfer erhalten:



2. Fällt man hingegen die Lösungsgemenge unter gewöhnlichen Verhältnissen durch Alkalien oder Alkali-Carbonate, so tritt nur eine Reduction zu Kupferoxydul ein, welches sich allmählig krystallisirt im Niederschlage ausscheidet.

III. Wie auf diesem wässrigen Wege gelingt die Reduction zu metallischem Kupfer und zu Kupferoxydul auch auf trockenem. Die Darstellung des durch die eingeschlossenen kleinen Kupferkrystalle ausgezeichneten *Aventuringlases* beruht auf diesem Processe.

IV. Die in den Versuchen erhaltenen Substanzen sind:

1. Metallisches Kupfer nach II und III in Blättchen und in Krystallen der gewöhnlichen Formen oder in langen dünnen Prismen mit pyramidalen Endigung (Verzerrung) oder als Regulus.

2. Kupferoxydul (Cu_2O) nach II, 2. in bekannten Krystallformen.

3. Ziegelerz bei II, 1. aus Eisenoxyd, Kupferoxydul und Kupferoxyd bestehend und in den verschiedensten Farbenüancen vom Schwarz-Braunroth.

4. Brochantit ($3\text{CuOSO}_3 + 3\text{HO}$) in schönen Krystallen der bekannten Combinationen bei Einwirkung von Kupfervitriol-Lösung auf Eisenoxydul-Silicate (*Basalt etc.*) in zugeschmolzenen Röhren bei 200° . Ihm kommt die obige Formel zu, welche auch mit den

Rivot'schen Zahlen des krystallisirten Mineralen übereinstimmt, nicht aber die Formel ($4 \text{ CuOSO}_3 + 3 \text{ HO}$).

5. Ein neues *Basisches Kupferoxyd-Sulfat* ($5 \text{ CuO } 2 \text{ SO}_3 + 3 \text{ HO}$) entsteht als grünes Pulver beim Kochen von Kupfervitriol-Lösung mit Wollastonit (Silicaten). In Ammoniak gelöst, fällt durch Neutralisation der Lösung ein *Kupferoxydhydrat* ($3 \text{ CuO } 4 \text{ HO}$).
6. *Eisenoxyd* (Fe_2O_3) in rothen Blättchen als Eisenglimmer beim Erhitzen der Vitriolgemische für sich in zugeschmolzenen Röhren.
7. *Anomale Eisenoxydhydrate*, wesentlich ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ HO}$) und ($7 \text{ Fe}_2\text{O}_3 3 \text{ HO}$), als rothe Rückstände beim Behandeln des Ziegelerzes mit Säuren, oder direkt als Zersetzungsproducte.
8. Ein neues *Basisches Eisenoxyd-Sulfat* ($\text{Fe}_2\text{O}_3 2 \text{ SO}_3 + 2 \text{ HO}$) in braunen glänzenden Krystallen beim Erhitzen der Vitriolgemische für sich. Der *Stypticit* aus Chile unterscheidet sich von ihm nur durch $+ 8 \text{ HO}$.
9. Ein neues *Basisches Eisenoxyd-Sulfat* (Zusammensetzung?) in mikroskopisch sehr deutlichen octaëdrischen oder rhomboëdrischen, gelben Krystallen als Rückstand beim Auflösen des Ziegelerzes in Säuren. Ausgezeichnet durch seine Krystallisation und seine Schwerlöslichkeit in Säuren.
10. *Gyps* ($\text{CaOSO}_3 + 2 \text{ HO}$) in grösseren Krystallen der bekannten Formen als Zersetzungsprodukt Kalkhaltiger Silicate, bemerkenswerth wegen seiner Bildung aus in wässriger Lösung befindlichem wasserfreien Kalksulfat (Anhydrit).

Anhang.

1. Das Verhalten von Kupfer zu Kupfervitriol-Lösung in höherer Temperatur und bei höherem Druck.

An der betreffenden Stelle (S. 26 f.) dieser Blätter ist auf die merkwürdige Art der Abscheidung metallischen Kupfers aus den durch Alkalien gefällten Vitriolgemischen des Eisens und Kupfers hingedeutet und die Erklärung dafür einer Reihe von Versuchen entnommen, welche ich nunmehr kurz beschreiben will. Ob jene Abscheidung des Kupfers beim Erkalten lediglich der Zersetzung eines durch die reducirende Wirkung des Eisenoxyduls entstandenen Kupferoxydul-Salzes in Kupfer und Kupferoxyd zuzuschreiben sei, liess sich, wie angeführt, dadurch nicht entscheiden, dass eine vollständige Fällung der Lösungen vorgenommen wurde und nun an der Bläuung der farblosen Flüssigkeit jene Zersetzung hätte bemerkt werden können, weil nämlich in diesem Falle der sofort entstehende Niederschlag keinerlei reducirende Eigenschaft mehr besitzt. So gelangte ich zu der Vermuthung, dass die eigenthümliche Erscheinungsform des Kupfers auf einer Wechselwirkung zwischen dem überschüssigen Kupfervitriol und dem Metalle, welches aus dem bei unvollständigem Alkali-Zusatz gebildeten gelbbraunen Niederschlag direkt hervorgeht, beruhe. Es lag ja nahe, aus solcher Wechselwirkung die Bildung eines Kupferoxydul-Salzes zu vermuthen, da beispielsweise die Umwandlung des Kupferchlorids zu Chlorür durch metallisches Kupfer eine allbekannte Thatsache ist. Die folgenden Versuche zeigen indess, dass unter unseren Verhältnissen weit complicirtere Processe statthaben.

18. Versuch. Feines, nach Osann²⁶⁾ durch Reduction eines Kupfer-Carbonates mittelst Wasserstoff dargestelltes, Kupferpulver wurde mit Kupfervitriol-Lösung vier Stunden auf ca. 200° erhitzt. Das Pulver, welches eine matte rothbraune Farbe besessen, erst unter dem Polirstahl Metallglanz erhalten und unter dem Mikroskope nur stellenweise Spuren von Krystallisation mit schwachem Glanz gezeigt hatte, war nach dem Erhitzen völlig umgewandelt. Zu einem Theile war es in eine Masse kleiner glasglänzender, *purpurroth durchscheinender Krystalle*, zum andern Theile in ziemlich grosse Krystallaggregate sehr schön metallglänzenden *Kupfers* übergegangen. *Beim Erkalten der Röhre schied sich krystallisirtes metallisches Kupfer aus.*

19. Versuch. 0,4 grm. jenes Osann'schen Kupfers wurden mit 12,5 CC Kupfervitriol-Lösung Nr. 3 vier Stunden erhitzt. Die Hauptmasse ist wieder in jene *purpurrothen Krystalle* und in *krystallisirtes Kupfer* verwandelt, und ebenso schlägt sich beim Erkalten letzteres nieder. Daneben hat sich eine *prächtigt grüne Krystallmasse* von lebhaftem Glasglanz an der Röhrenwand wie in der Hauptmasse selbst abgeschieden.

Die Aehnlichkeit der in diesen Versuchen beobachteten Erscheinungen mit den früheren ist offenbar und wird dadurch noch überraschender, dass die Krystalle des niederfallenden *Kupfers* dieselben verzerrten Formen zeigen, wie oben S. 26. Demnach ist der Rückschluss, dass dort der gleiche Vorgang wie hier geherrscht habe, wohl gerechtfertigt, und es handelt sich also darum, den letzteren näher zu erforschen. Ausser dem während des Erhitzens *neugebildeten* (weil *krystallisirten*) und dem beim Erkalten abgeschiedenen Metall ist eine Reihe anderer Substanzen sichtbar, die uns auf die eigentlichen Processe leiten können.

Die *grüne Krystallmasse* des Versuches 19, aus glänzenden, durchscheinenden bis durchsichtigen Krystallen bestehend, welche unter dem Mikroskop tafelförmig-prismatische, an den Enden zweiflächig abgeschrägte Formen zeigen, gibt, in Salzsäure gelöst, die Reactionen auf CuO und SO₃, gehört also unzweifelhaft in die Gruppe der *basischen Kupferoxyd-Sulfate*. Hier wie bei den übrigen Produkten ergab wegen der geringen Menge erhaltener

²⁶⁾ Gmelin, Lehrbuch III, S. 377. Ich reducirte bei ziemlich starker Glühhitze, um einer Oxydation des Pulvers an der Luft vorzubeugen, was zur Beurtheilung der Versuche von Bedeutung ist. Graham-Otto, Lehrbuch II, 3. S. 209.

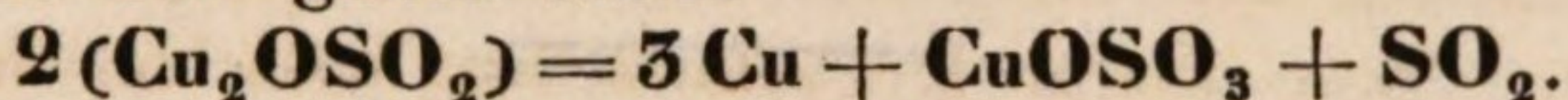
Substanz so wie der innigen Vermengung mit einander die quantitative Analyse leider keine irgend brauchbare Zahlen; allein es ist mir im Ganzen wahrscheinlich, dass die grünen Krystalle dem *Brochantite* angehören, welchem nach unsern obigen Belegen (S. 43) die Formel $(3 \text{ CuOSO}_3 + 3 \text{ HO})$ zukommt.

Die *purpurnen Krystalle* sind zum grössten Theile *Kupferoxydul* (Cu_2O); denn nicht nur, dass bei Behandlung der Gesamtmasse mit Salzsäure weisses *Kupferchlorür* entsteht, sondern es stimmen auch die sehr deutlichen Krystallformen (Octaëder und Octaëder mit Dodekaëder) damit überein. Es muss indess auch noch eine andere Verbindung einen Theil derselben ausmachen. Bei längerem Stehen mit Wasser zersetzen sie sich nämlich zu einer lockeren braunen Masse und im Filtrat derselben ist eine geringe Menge SO_3 nachzuweisen. Mit HCl geben sie unter vorübergehender Bildung von Cu_2Cl und mit Hinterlassung metallischen Kupfers und eines ebenfalls braunen, voluminösen Körpers eine farblose Lösung, aus welcher Natron gelbes Kupferoxydulhydrat fällt. Der braune Rückstand löst sich in NO_5 und gibt ausser Kupferoxyd eine sehr deutliche Menge SO_3 . Die HCl -Lösung der Krystalle gibt mit Zink am Bleipapier eine merkbare Reaction auf Schwefelwasserstoff. Nach allen diesen Thatsachen kann man nicht zweifeln, dass man, sei es in allen Krystallen, sei es nur in einem Theile derselben, neben Cu_2O noch eine Säure aus der Schwefelsäure-Gruppe gegenwärtig hat, und zwar sprechen die angeführten Reactionen für Schweflige Säure (SO_2) oder Unterschweflige Säure (S_2O_2), welche letztere namentlich durch die Bildung des braunen Körpers (Schwefelkupfer?) angedeutet wird. Die Darstellung Schwefligsaurer Kupferoxydul-Salze ist lange bekannt. Das rothbraune krystallinische Pulver *Rammelsberg's* besteht aus $(\text{Cu}_2\text{OSO}_2 + \text{CuOSO}_2 + 2 \text{ HO})$ und *Rogojski*²⁷⁾ erhielt ein dem meinigen sehr ähnliches Salz der Formel $(\text{Cu}_2\text{OSO}_2 + \text{HO})$. Es liegt mithin nahe, das in obigen Versuchen resultirende krystallisirte Salz für eines dieser beiden und am wahrscheinlichsten für das *Rogojski'sche* Salz zu halten.

Die Deutung des Processes im Ganzen fällt jetzt nicht mehr schwer. Aus dem ursprünglichen Metall werden, merkwürdig genug, durch Einwirkung von Kupfervitriol Oxydationsstufen desselben und zugleich neues reines Metall erhalten. Da keine andere

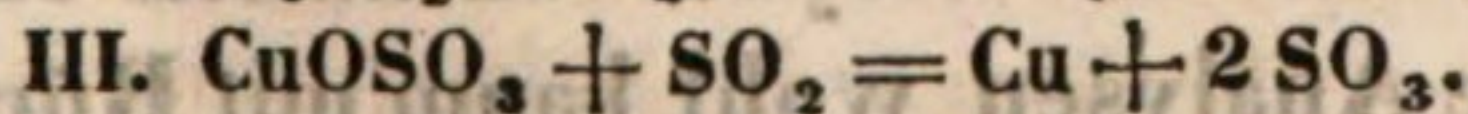
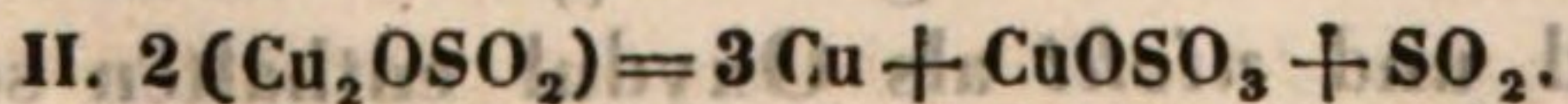
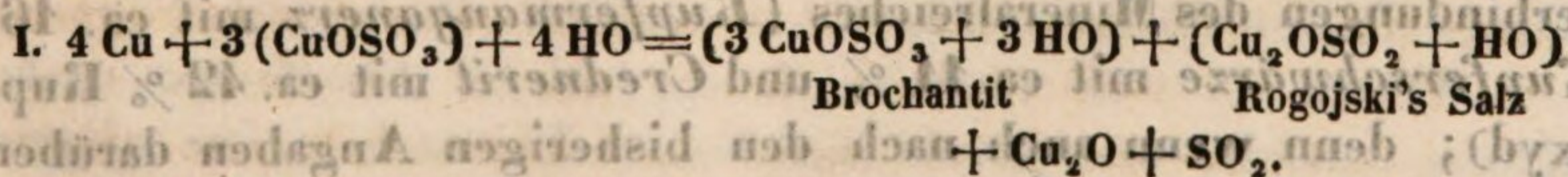
²⁷⁾ Rogojski, Ann. der Chemie und Pharm. 1851. LXXX. S. 256.

Sauerstoffquelle vorhanden ist, als die Schwefelsäure, so wird diese zu *Schwefliger Säure* reducirt und vereinigt sich dann mit dem eben entstandenen *Kupferoxydul*. Um aber die Schwefelsäure reduciren zu können, muss sie frei gemacht werden, und dies geschieht unter Bildung eines *basischen Sulfats*. Für die Abscheidung des *Kupfers* haben wir die zwei Beobachtungen zu trennen, diejenige während des Erhitzens und diejenige beim Erkalten. Eine Reduction der Kupfervitriol-Lösung durch die in geschilderter Weise entstandene Schweflige Säure lässt sich für ersteren Fall nicht leicht annehmen, obschon *Geitner* (a. a. O. S. 27) eine energische Wechselwirkung unter denselben Temperatur- und Druck-Verhältnissen beobachtet hat, weil ja in unserem Versuche von Vornherein metallisches Kupfer zugegen ist und grade die Schwefelsäure desoxydirt. Weit zutreffender scheint mir vielmehr die andere Beobachtung *Geitner's*, dass das *Rammelsberg'sche Salz*, mit Wasser auf 200° erhitzt, Kupfer abscheidet, da dies wohl ebenso für das *Rogojski'sche Salz* gelten wird:



Ist demnach unter den betreffenden Ingredienzien bei der angewandten Temperatur eine Wechselzersetzung in besprochenem Sinne eingetreten, also ein diesen Verhältnissen entsprechender Gleichgewichtszustand hergestellt und sind dabei Basisches Sulfat (*Brochantit*), Kupferoxydul, Schwefligsaures Kupferoxydul (*Rogojski's Salz*), Kupfer und Schweflige Säure gebildet worden, so wird nun mit Abnahme der Temperatur diejenige reducirende Wirkung der Schwefligen Säure auf den unzersetzten Kupfervitriol sich offenbaren können, welche metallisches Kupfer liefert und schon von *Wöhler* näher beschrieben wurde.²⁸⁾ Daher das Erscheinen des Kupfers beim Erkalten in den Versuchen 5 bis 7 und 18 und 19!

Uebersichtlich können wir also den Process der Wechselwirkung von Kupfer und Kupfervitriol bei 200° in zugeschmolzenen Röhren in den drei Phasen darstellen:



(beim Erkalten)

(schematischer Vorgang nach *Wöhler*.)

²⁸⁾ *Wöhler*, Ann. der Chemie und Pharm. 1851. LXXIX. 128.

Die Anwendung dieses Processes zur Erklärung der Versuche 5 bis 7 stösst nur auf eine Schwierigkeit; es ist nämlich in ihnen keiner der eben erwähnten Körper (Brochantit, Kupferoxydul etc.) beobachtet, welche als Kennzeichen der Wechselwirkung dienten. Allein dagegen ist zu berücksichtigen, dass dort Alkalien gegenwärtig sind und den Process vielleicht in Etwas abändern, besonders da sie mit den Schwefligsauren Salzen des Kupferoxyduls lösliche Doppelsalze bilden, die also nicht sichtbar werden können. Ausserdem aber wurden, wie erwähnt, in Versuch 6 *blassgelbe Krystalle* erhalten, von denen es nicht so unwahrscheinlich ist, dass sie einem jener Schwefligsauren Kupferoxydul-Salze angehören, welche *Péan de St. Gilles* als gelben flockigen Niederschlag von der Zusammensetzung $(\text{Cu}_2\text{OSO}_2 + \text{CuOSO}_2 + 5\text{HO})$ und *Muspratt* als schöne gelbe Krystalle der Formel $[\text{Cu}_2\text{OSO}_2 + 5(\text{NaOSO}_2) + 38\text{HO}]$ beschrieben haben. Mit dieser Annahme gewinnen wir aber auch dort die substantiellen Belege für den stattgehabten Process.

2. Reduction von Kupferoxyd-Salzen durch Manganoxydul-Salze.

Die nahe chemische Beziehung zwischen Eisen und Mangan überhaupt und vor Allem das Bestreben des Manganoxyduls, sich zu Manganoxyd zu oxydiren, führten nach den Ergebnissen der Versuche mit Eisenoxydul zu der Untersuchung, ob nicht auch das Manganoxydul gleiche reducirende Wirkungen auf das Kupferoxyd ausüben werde. Eine Stütze für diese Vermuthung bieten in gewisser Hinsicht die dem Ziegelerz zu vergleichenden Mangan-Kupferverbindungen des Mineralreiches (*Kupfermanganerz* mit ca. 16 %, *Kupferschwärze* mit ca. 11 % und *Crednerit* mit ca. 42 % Kupferoxyd); denn wenn auch nach den bisherigen Angaben darüber in ihnen das Kupfer als Oxyd und nicht als Oxydul enthalten sein soll, so ist doch zu bedenken, dass die Analysen wohl kaum mit Rücksicht hierauf angestellt wurden und theilweise selbst zu wenig genaue Resultate lieferten, um mit Bestimmtheit über die Oxydationsstufe des Kupfers entscheiden zu können.

Von diesem Gesichtspunkte aus stellte ich mit Kupfervitriol und Manganvitriol dieselbe Reihe von Versuchen an, wie oben mit dem Eisenvitriol. Allein in *keinem* Falle habe ich Kupfer oder sonst ein Reductionsproduct des Kupferoxyds erhalten, selbst nicht bei ungleich längerem Erhitzen der Röhren. Wenn ich dennoch an dieser Stelle davon Mittheilung gemacht habe, so geschah dies, weil einerseits die eben berührten Analogieen mit dem Eisenoxydul bei späteren Untersuchungen vielleicht doch zu einem Resultate führen, und weil andererseits hinreichend charakteristische Körper aus der Wechselwirkung des Manganvitriols mit dem Kupfervitriol erhalten werden, um dieser Möglichkeit nicht einen gewissen Grad von Wahrscheinlichkeit zusprechen zu dürfen. Die Mittheilung der Versuche im Einzelnen gehört aber nicht in diese Blätter.

Von diesem Gesichtspunkte aus stellte ich mit Kupferoxyd und Manganoxyd dieselbe Reihe von Versuchen an, wie oben mit dem Eisenoxyd. Allein in keinem Falle habe ich Kupfer oder sonst ein Reductionsproduct des Kupferoxyds erhalten, selbst nicht bei ungleich längerem Erhitzen der Röhren. Wenn ich dennoch an dieser Stelle davon Mitteilung gemacht habe, so geschah dies, weil einerseits die eben berührten Analogien mit dem Eisenoxydul bei späteren Untersuchungen vielleicht doch zu einem Resultate führen, und weil andererseits höchst charakteristische Körper aus der Wechselwirkung des Manganoxyds mit dem Kupferoxyd erhalten werden, um dieselbe wenigstens einen gewissen Grad von Wahrscheinlichkeit aussprechen zu dürfen. Die Mitteilung

III.

Das Gediengen-Kupfer.

In dem ersten Abschnitte glaube ich nachgewiesen zu haben, dass keine der bisher aufgestellten Theorien über die Bildung des natürlichen Kupfers den nothwendigen Anforderungen einer synthetisch-chemischen Begründung einerseits und einer hinreichenden Uebereinstimmung mit der Natur andererseits entspricht. Was der einen oder anderen dieser hypothetischen Ansichten höchstens zugestanden werden kann, ist, dass sie *in einzelnen Fällen* den wahren Vorgang darstellen; in solchen Fällen nämlich, wo aussergewöhnliche lokale Umstände herrschend waren.

Ausgehend von einer aufmerksamen Betrachtung des generellen Charakters der Kupferfundstätten habe ich darauf in dem zweiten Abschnitte eine Reihe von Versuchen mitgetheilt, welche, zugleich zu einem allgemeineren chemischen Gesichtspunkt erhoben, die Thatsache feststellen, dass *das Eisenoxydul bei höherer Temperatur im Stande ist, dem Kupferoxyd den Sauerstoff völlig zu entziehen und metallisches Kupfer zu bilden*. Es war dabei gleichgültig, in welcher Form die beiden Substanzen einander berührten, ob als freie Oxyde, oder als Sulfate, Carbonate oder Silicate, und ebenso irrelevant war die Art der Berührung, ob durch Vermittlung wässriger Flüssigkeiten (wodurch zugleich ein höherer Druck in den Process eingeführt wurde) oder durch Schmelzung.

Wenn es sich nun in diesem dritten Abschnitte rückwärts darum handelt, aus jenen chemischen Thatsachen eine *allgemeine Bildungstheorie des Gediengen-Kupfer* abzuleiten, welche neben ihrer bewiesenen Möglichkeit einen hinlänglich hohen Grad von Wahrscheinlichkeit besitzt, um uns von ihrer Richtigkeit zu überzeugen, so müssen wir nach den am Ende des ersten Abschnittes ausgesprochenen Grundsätzen eine Prüfung an der Natur vornehmen.

Es fällt aber sofort in die Augen, dass wir dies in zweierlei Richtung zu thun hätten, da aus den chemischen Versuchen zwei geologisch sehr verschiedene Anschauungen entwickelt werden können, eine Bildung auf *nassem*, und eine Bildung auf *trocknem* Wege. Nach einem nur flüchtigen Blick auf die Kupferlagerstätten wird man indess bei dem heutigen Stande der Wissenschaft von jeder Berücksichtigung des letzteren Weges abstehen und höchstens an einigen wenigen Fundstätten des Metalles in Zweifel bleiben, welche der beiden Bildungsweisen einst geherrscht habe. Demnach wird auch auf den folgenden Blättern durchgehends allein die *Bildung auf nassem Wege* berücksichtigt und der anderen nur an einzelnen Stellen kurz wieder gedacht werden, wie denn ja die obigen Versuche schon vorwiegend mit der ersteren sich beschäftigten. Nach dieser Entscheidung gibt es über den näheren Inhalt der Theorie keine Unklarheit mehr; sie schliesst sich eben eng an die Versuche an, so dass auch rücksichtlich ihres Verständnisses Nichts im Wege steht, sie an der Spitze dieses Abschnittes mitzutheilen. Die *allgemeine Theorie*, welche ich auf Grund synthetischer Experimente und der eingehenden Betrachtung der natürlichen Verhältnisse für die *Bildung des Gediegen-Kupfer* annehmen zu dürfen glaube, lautet kurz so:

„Das natürliche Kupfer ist aus den vitriolescirten
 „Eisenhaltigen oder Eisenfreien Schwefelkupfer-Erzen,
 „d. h. also aus den Schwefelsauren Salzen durch direkte
 „Reduction unter Mitwirkung höherer Temperatur
 „(ca. 200°), höheren Druckes und des Nebengesteins
 „(Carbonate, Silicate) in der Weise entstanden, dass
 „das Eisenoxydul der Lösung oder des Nebengesteins dem
 „Kupferoxyd den Sauerstoff entzog, Kupfer abschied und
 „Eisenoxyd bildete, während gleichzeitig aus der Wechsel-
 „wirkung zwischen Kupfervitriol, Eisenvitriol, der
 „Schwefelsäure, dem heissen Wasser und dem Neben-
 „gestein verschiedene andere Mineralsubstanzen hervor-
 „gingen.“

Bei dem in der Folge aus dem Vorkommen des natürlichen Kupfers zu entnehmenden Beweise der Richtigkeit dieser Theorie wird sich zugleich eine Beantwortung der Frage ergeben, ob denn überhaupt eine für alle Vorkommnisse des Kupfers gültige Entstehungsweise zu statuiren ist, oder ob nicht neben der angeführten auch andere bestehen bleiben oder gar als nothwendig erscheinen

können. In ersterem Falle würde natürlich ihr Vorzug vor allen bisherigen Anschauungen ein ungleich grösserer werden.

A. Das Vorkommen des Kupfers im Allgemeinen.

Das gediegene Kupfer ist beobachtet worden:

- 1) Auf Lagern, Stöcken und Gängen, in grösseren oder kleineren Massen, begleitet von den mannichfaltigsten Mineralien.
- 2) In eigenthümlichen lokalen Absonderungen von geringem Umfange in Schichten der Trias-Gruppe. Z. B. im braunen Schieferletten *Helgolands*.
- 3) In eruptiven Gesteinen, z. B. im *Basalt* des *Siebengebirges*.
- 4) An Pseudomorphosen.
- 5) Als Ueberzug auf organischen Resten besonders in den versteinerungsreichen *Kupferschiefern* verschiedener Orte.
- 6) Im „alten Mann“ der Bergwerke, z. B. des *Rammelsberges*.
- 7) An Grubenhölzern.

Vergleicht man diese Arten des Vorkommens mit unserer Theorie, so ist ohne Weiteres klar, dass die von derselben vorgeschriebenen Verhältnisse an den letzten beiden Fundstätten nicht herrschend gewesen sein können, da diese durchaus *neogener* Natur, d. h. unter den gewöhnlichen Temperatur- und Druck-Verhältnissen des heutigen Tages entstanden sind. Auf Lagern oder Gängen und bei der Bildung der Pseudomorphosen in ihnen, so wie bei dem Vorkommen in der Trias sind wir hinsichtlich dieser physikalischen Umstände auf blosse Vermuthungen oder doch die analogen Ergebnisse sonstiger geologischer Forschungen angewiesen und können nur aus dem Vergleiche mit diesen eine Stütze oder Widerlegung unserer Voraussetzungen erwarten; das Auftreten in eruptiven Gesteinen scheint dagegen mit grösserer Bestimmtheit ebenso eine Entstehung auf trockenem Wege anzudeuten, wie dasjenige im Kupferschiefer einen ganz anderen Reductionsprocess, nämlich durch organische Substanzen. Immerhin aber haben wir in allen diesen Fällen *palaeogene* Bildungen vor uns, und da für solche mindestens die Möglichkeit gegeben ist, unter gleichen Verhältnissen, wie die von der Theorie verlangten, entstanden zu sein, so werden zunächst sie einer ausführlichen Betrachtung unterzogen

werden müssen. In wie weit dann endlich die neogenen Bildungen mit unserem Prozesse in Einklang gebracht werden können, oder ob sie vielmehr auf einen anderen Entstehungsweg führen, ist eine Untersuchung für sich, die am Ende dieses Abschnittes angestellt werden und, wie bereits (S. 9) angedeutet, auf Resultate leiten wird, welche den bisherigen aus ihnen abgeleiteten Anschauungen widersprechen.

Zunächst also auf die *palaeogenen* Lagerstätten des Kupfers beschränkt, tritt als *erste Frage bei der Prüfung unserer Theorie* diejenige hervor, ob die Annahme höherer Temperatur- und Druck-Verhältnisse während der Bildungszeit des Metalles eine gerechtfertigte ist oder nicht; und wir haben zur Entscheidung darüber die Resultate anderer Untersuchungen auf unserem Gebiete heranzuziehen. Scheuet man sich nicht vor hypothetischen Annahmen, so kann man in vielen Fällen die höhere Temperatur wie den gesteigerten Druck dadurch erklären, dass die Bildung des Kupfers sich in grösserer Tiefe vollzog, als das Metall jetzt gefunden wird, und dass erst später die ganze Masse des Muttergesteins mit ihrem Inhalt emporgehoben worden war. Berücksichtigt man dabei, dass bei der möglichen längeren Wirkungskdauer der Prozesse in der Erde Temperatur wie Druck weit geringere Differenzen mit den heute herrschenden zeigen konnten, ohne die Art der Prozesse zu ändern, so würden auch die Unterschiede des Niveaus nicht allzubeträchtliche werden. Allein gegen diese Erklärung sprechen doch manche Thatsachen, wie z. B. das Auftreten des Kupfers an den Contactstellen sedimentärer und eruptiver Gesteine, welche an so vielen Orten beobachtet worden und sich eben sowohl dadurch als unvereinbar mit jener zeigt, dass eine gleichzeitige Hebung beider eigentlich undenkbar ist, wie besonders dadurch, dass grade erst durch jenen Contact die Bildung des Metalles bewirkt zu sein scheint. Wir bedürfen indess auch keineswegs solcher gezwungener Voraussetzungen.

Ist es nicht zu leugnen, dass in den früheren Perioden unserer Erde die Temperatur derselben eine höhere war, so kann eine Wärme von ca. 200° leicht herrschend gewesen sein, und wenn freilich in unseren Versuchen neben derselben ein Druck von ca. 19 Atmosphären verlangt wird, der nur durch eine ungleich höhere Temperatur (als *aequivalent*) zu ersetzen wäre, so hat man sich nur daran zu erinnern, dass unsere Prozesse die Wechselwir-

kung wässriger Substanzen umfassen, mithin schon zur Erzielung solcher Wärmegrade die Existenz abgeschlossener Räume nothwendig war, in denen jene Einwirkung stattfand. Dann ist eine solche Analogie mit den Versuchen erreicht, welche das Wirken eines hohen Druckes durch sich selbst bedingt. Dass aber in der That das Kupfer vielfach innerhalb geschlossener Räume entstand, beweist sein vorwiegendes Auftreten in Lagern, Stöcken und Nestern überall, wo es in grösseren Massen gefunden wird. Gedenkt man dabei noch des eben erwähnten Umstandes, dass diese Fundstätten oft zugleich Durchbruchstellen eruptiver Gesteine waren, so hat man auch hier für die höhere Temperatur eine mehr als genügende Quelle. In Gängen dagegen, falls man sich solche als ehemals offene Spalten denken will, wären beide Bedingungen unserer Theorie durch eine plötzliche Erhitzung, sei es bei momentaner Senkung der Gebirgsmasse, sei es bei einem nahen Durchbruch eruptiver Gesteine, und durch eine dadurch veranlasste reichliche Entwicklung von Wasserdampf zu begründen, — wenn dies überhaupt nicht schon durch andere Forschungen überflüssig gemacht wäre. Denn in der That reduciren sich alle Schwierigkeiten auf die eine Frage, ob ehemals bei der Entwicklung unseres Planeten *überhitzte* Lösungen thätig gewesen seien, und diese Frage ist nach dem heutigen Stande der Wissenschaft entschieden zu bejahen, weil sie durch wechselseitige Bestätigung vielfacher Beobachtungen und Versuche höchst wahrscheinlich geworden. Schon mehrmals ist auf die Untersuchungen *Sénarmont's* über die künstliche Bildung von Mineralsubstanzen auf wässrigem Wege hingewiesen; ihm haben sich viele andere Forscher mit gleich günstigem Resultate angereiht ¹⁾ und durch ihre Arbeiten nicht nur die Entstehung der metallischen und nichtmetallischen Gangbildungen, sondern auch die ganze Lehre des Metamorphismus der Gesteine auf die vereinte Thätigkeit von Wasser, Wärme und Druck zurückgeführt. Ich hatte bereits einmal die Gelegenheit, darauf hinzudeuten, dass diese Bemühungen berufen scheinen, den ein halbes Jahrhundert hindurch

¹⁾ Die neuesten und umfassendsten Abhandlungen sind die von Delesse und Daubrée, welche beide in dem Tome 17 der *Mémoires présentés par divers savans à l'Académie des sciences de Paris* stehen. Von der Daubrée'schen Abhandlung, welche sich namentlich auch durch den grossen Reichthum historischer Nachweise auszeichnet, hat E. Söchtig eine deutsche Uebersetzung geliefert. Eine englische Uebersetzung von T. Eggleston befindet sich im *Annual report of the Smithsonian Institution for 1861*. S. 228.

bestandenen Kämpfen des Neptunismus und Vulkanismus ein friedliches, weil vermittelndes, Ende zu geben. Die „hydroplutonische Theorie“, welche sich heute auf jenen mehr experimentellen als hypothetischen Grundlagen aufzubauen beginnt, wird als Mittel zwischen jenen Extremen der Natur mehr als diese entsprechen und deshalb in ihrer Bedeutung für das Verständniss derselben immer mehr und von allen Seiten anerkannt werden.

Erhellet aus dieser ganzen Richtung heutiger Wissenschaft, dass die Existenz überhitzter Lösungen bei den Bildungen und Umwandlungen der Erdrinde überhaupt als höchst wahrscheinlich angenommen wird, so gibt insbesondere noch die Lehre von den Erzlagerstätten die mannichfaltigsten Belege hiefür, und es kann demnach auch die Gegenwart solcher Lösungen oder wenigstens die Möglichkeit ihrer Entstehung an den Bildungsstätten des Kupfers kaum bezweifelt werden, soweit Temperatur und Druck dazu nöthig sind. Damit ist aber eine völlige Analogie mit den Versuchen, d. h. also mit den Bedingungen unserer Theorie bezüglich der physikalischen Verhältnisse hergestellt; und käme es darauf an, diese Analogie bis in's Ueberraschende zu steigern, so würde ich beispielsweise noch auf eine Untersuchung Sorby's Gewicht zu legen haben. Sorby ²⁾ nämlich berechnete aus den im Quarz eingeschlossenen Zellen mit Flüssigkeit, dass der Quarz der Gänge in Wasser von mehr als 205° C entstanden sein müsse. Erwägt man nun, dass Quarz bekanntlich eine fast stetige Gangart auf Kupfererz-Gängen ist, welche Gediengen-Kupfer führen, und für die Bildung des letzteren, welche mit der des Quarzes zusammenhängt, nach den Versuchen eine Wärme von ca. 210° verlangt wird, so muss man sich des etwas problematischen Charakters der Sorby'schen Bestimmungen bewusst werden, um der freilich seltenen Uebereinstimmung zwischen beiden nicht zu grossen Werth beizumessen.

Eine zweite bei der Prüfung der Theorie zu entscheidende Frage ist die des „Materials“, ob nämlich die Substanzen, welche wir bei der mineralogischen Erforschung der Kupferlagerstätten als solche erkennen, aus welchen und durch welche das Metall hervorgegangen sein könnte, mit den in den Versuchen angewendeten und demgemäss von der Theorie vorgeschriebenen Stoffen übereinstimmen oder nicht. Da wir damals umgekehrt verfahren, so scheint eine

²⁾ H. C. Sorby, Leonhard und Bronn, N. Jahrb. 1860. S. 85.

Erörterung hierüber fast überflüssig; allein es gibt auch hier noch Einwände zu beseitigen.

Dass wir *wässrige* Lösungen voraussetzen, ist bereits im Vorhergehenden ausgesprochen; es muss also zu den Primitivsubstanzen, seien dieselben, welche sie wollen, Wasser hinzugesetzt und eine Lösung bewirkt worden sein. Dieser Bedingung steht an und für sich gar keine Schwierigkeit entgegen, vielmehr ist das völlige Durchdrungensein unserer Erdrinde mit Wasser eine mehr als bekannte Thatsache und erst jüngst durch *Delesse*³⁾ auch an den dichtesten Gesteinen nachgewiesen worden. Anders aber gestaltet sich die Sache in dem Falle, dass die Räume, in welche das Wasser dringen soll, eine hohe Temperatur besitzen, da dann das Wasser sofort in Dampf verwandelt und durch dessen Druck jedes weitere Eindringen von Flüssigkeit verhindert werden wird. In der That würde diesem Bedenken schwer entgegenzutreten sein, wenn nicht die schönen Untersuchungen *Daubrée's*⁴⁾ experimentell nachgewiesen hätten, dass eine capillare Infiltration durch (poröse) Gesteine trotz eines entgegenwirkenden Dampfdruckes möglich ist. Mit dieser Erkenntniss hat der Zutritt von Wasser unter unseren Verhältnissen seine völlig genügende Begründung erlangt; und wenn wir dieselbe freilich einfacher durch die Annahme gewonnen hätten, dass jener Wasserzufluss während gewöhnlicher Temperaturen erfolgte und die Lösung erst später erhitzt wurde, so bleibt eben dieses Wechsels wegen zu viel Willkührlichkeit mit derselben verbunden, um nicht der *Daubrée'schen* den Vorzug zu geben. Ich hebe dies hervor, weil wir sogleich einen Umstand kennen lernen werden, welcher wiederum der letzteren Schwierigkeiten entgegenstellt.

Als die Primitivsubstanzen für die Bildung des Kupfers lässt uns die Natur selbst die Schwefelerze desselben an so vielen Orten und mit so grosser Bestimmtheit erkennen, dass, wie schon oft erwähnt, die sämtlichen bisherigen Theorien von ihnen als der Grundlage des Entwicklungsprocesses ausgehen. Selbst da, wo wir sie heut zu Tage nicht mehr neben dem Kupfer und den anderen Erzen finden und dabei in die gehörige Tiefe vorgedrungen sind, ist keineswegs festgestellt, dass sie überhaupt nie dagewesen seien, indem sie eben einfach durch den späteren Process selbst

³⁾ Delesse, Leonhard und Bronn, N. Jahrb. 1862. S. 605.

⁴⁾ Daubrée, Leonhard und Bronn, N. Jahrb. 1862. S. 93.

ganz zerstört sein können. Der Zutritt von Wasser nun zu jenen Schwefelerzen soll dieselben zu Schwefelsauren Salzen oxydiren; diese Wirkung beruht aber lediglich in der Absorption des freien Sauerstoffs durch das Wasser, so lange letzteres mit der Luft in Berührung war, und in der nachherigen Abgabe des Sauerstoffs an jene Mineralien. Ist es nun denkbar, dass das von Anfang an erhitzte Wasser überhaupt noch Sauerstoff festhalten konnte, um in erwähnter Weise zu wirken? Gewiss würde hier die Annahme einer erst später eingetretenen Erhitzung der bereits gebildeten Lösungen jene Wirkung verständlicher machen; aber wir können auch die eben aufgeworfene Frage *bejahen*, wenn wir die Voraussetzung machen, dass der atmosphärische Druck in den früheren Perioden grösser gewesen sei.

Unter allen Umständen bildeten sich in Wirklichkeit vermittlest des Wassers Lösungen der Sulfate und zwar zunächst des Kupferoxyds. Beweise dafür bieten weniger die *unter unseren Augen stattfindenden* Kupfervitriol-Bildungen der Bergwerke, als vielmehr das Vorkommen basischer Kupferoxyd-Sulfate als Mineralien auf Kupferlagerstätten. Der *Brochantit* ($3 \text{CuOSO}_3 + 3 \text{HO}$) und der *Lettsomit* (*Kupfersammterz*) sind die bekanntesten derselben. Ich werde später auf ihren Ursprung und ihre Bildung näher zurückkommen, will aber vorläufig hier bemerken, dass ich sie (gemäss Versuchsreihe E des zweiten Abschnittes) als Zersetzungsprodukte der ursprünglich entstandenen Kupfervitriol-Lösung mit dem Nebengestein betrachte, zumal der Haupteinwurf dagegen, die Seltenheit ihres Vorkommens trotz ihrer Unlöslichkeit etc., täglich mehr an Gewicht verliert, da namentlich der Brochantit mit der genaueren Untersuchung der Erzlagerstätten immer häufiger gefunden wird. Dass und warum die so gewöhnliche Begleitung des Kupfers durch Sulfate *nichtmetallischer* Basen ebenfalls auf die ehemalige Existenz des Kupfervitriols hinweist, brauche ich nicht erst auseinanderzusetzen.

Da nun die primitiven Schwefelkupfererze meist *Eisenhaltig* und namentlich als *Kupferkies* (CuSFeS) und *Buntkupfererz* ($3 \text{Cu}_2\text{SFe}_2\text{S}_3$) ausserordentlich verbreitet sind, so ist die Gegenwart des von unserer Theorie verlangten reducirenden Agens in Form von *Eisenvitriol* von selbst ersichtlich. Dennoch aber hat man den früheren auf die Wirkung des Eisenoxyduls vermuthungsweise gegründeten Theorien als wesentlichsten Einwand grade den Mangel dieser Basis bei der ursprünglichen Bildung des Kupfers

entgegengehalten, insofern es Lagerstätten des Metalles gäbe, an denen man als primitive Erze nur *Eisenfreie* Schwefelkupfer, also hauptsächlich Kupferglanz (Cu_2S) und Kupferindig (Covellin- CuS), annehmen könne. Ganz abgesehen von der Frage, ob diese Behauptung thatsächlich begründet ist, scheint es aus den wiederholten Untersuchungen *Knop's* ⁵⁾ hervorzugehen, dass diese Eisenfreien Schwefelkupfer selbst nur Umwandlungs- (und zwar Oxydations-) Produkte der Eisenhaltigen sind, wodurch also die ehemalige Gegenwart von Eisen resp. Eisenoxydul erwiesen wäre. Auch ohne Rücksicht hierauf kann es indessen kaum jemals an dem nöthigen Eisenoxydul gefehlt haben. Wir wissen aus zahlreichen Beobachtungen, dass der *Spatheisenstein* ein Begleiter der Kiese ist und mit deren Entstehung in Zusammenhang gestanden zu haben scheint, also in Bezug auf die secundären Kupfer-Verbindungen selbst ein primitives Gebilde genannt werden kann. War er nun bei der späteren Zersetzung der Kiese gegenwärtig, so wird er theils als Bicarbonat in Lösung versetzt, theils als festes Mineral eine gleiche reducirende Wirkung ausgeübt haben, wie der unter andern Umständen vorhandene Eisenvitriol. Ebenso ist es eine theils durch direkte Beobachtung bestätigte, theils eine mit vollem Rechte zu vermuthende Thatsache, dass die kiesigen wie oxydischen Kupfererze von einem Eisenoxydulhaltigen Silicat-Gestein umgeben waren, und da auch in diesem Falle unleugbar eine reducirende Thätigkeit der genannten Base sich geltend machen konnte, so fällt, wie mir scheint, im Allgemeinen jeder Grund zu obigem Einwande hinweg. Es wird kaum ein Fundort gediegenen Kupfers zu nennen sein, an welchem nicht wenigstens eine dieser drei Eisenoxydul-Quellen (als Eisenvitriol, Spatheisenstein und Eisenoxydul-Silicat) nachzuweisen wäre.

Die Existenz endlich der dritten Körpergruppe, welche unsere Theorie zur Einleitung des Processes erfordert, nämlich solcher Substanzen, die durch ihre Zersetzung mit den Metallsalzlösungen die Basen derselben (Kupferoxyd und Eisenoxydul) wirkungsfähig machen und die Säuren entfernen sollen, bedarf in der That keines Nachweises. Carbonat- und Silicat-Gesteine, welche diesen Zweck erfüllen, sind ja eben das Muttergestein aller Erzlagerstätten, also auch des Kupfers.

Sind demnach die Bedingungen unserer Theorie hinsichtlich des *Materialies* in völligem Einklang mit der Natur und wird, wo

die hierunter verstandenen Körper heut zu Tage nicht mehr in völliger Reinheit wahrzunehmen sind, dieser Mangel eben durch den Verbrauch des Processes selbst zu erklären, wie andererseits bei ihrer noch jetzt erweisbaren Gegenwart der Nachweis zu führen sein, dass sie in der That *primitive* Gebilde waren, so treten wir bei der *Entscheidung der dritten zur Prüfung unserer Theorie gehörigen Frage hinsichtlich der „Zersetzungsprodukte“* ganz und gar auf den Boden thatsächlicher Beobachtung. Hat der von der Theorie behauptete Process wirklich einstmals stattgefunden, so müssen wir auch die aus ihm hervorgehenden Zersetzungsprodukte in der Natur wiederfinden. Das hauptsächlichste derselben, weil es die Oxydation gegenüber der Reduction anzeigt, ist das *Eisen-oxyd*. Dass dieser Körper, theils als Brauneisenstein, theils als Magneteisen, ein ausserordentlich häufiger Begleiter des Gediengen-Kupfer ist, weiss man seit lange und hat eben Veranlassung zu der Eisenoxydul-Theorie überhaupt gegeben. Begriff und Name des „*Eisenhutes*“, den unsere deutschen Bergleute für dieses Vorkommen oxydischer Eisenerze erfanden, und dem wir ebenso in England als „*Gossan*“ wie in Südamerika als „*Pacos*“ oder „*Colorados*“ wiederbegegnen, geben dafür das treffendste Zeugniss. Wenn aber auch hier gegen dieselbe geltend gemacht worden ist, dass dieser Körper an andern Fundstätten des Kupfers wirklich *fehle*, so glaube ich diesen Einwurf, vorläufig im Allgemeinen, später an einzelnen Beispielen, auf dieselben nicht zutreffenden Ursachen zurückführen zu können, wie den obigen betreffs des Reductionsmittels. Einmal nämlich hat man übersehen, dass bei den mannichfaltigen Umwälzungen, welche auch nach der Bildung der Kupferlagerstätten die Gesteinsmassen der Erdrinde betrafen, die ursprünglich aus einem Processe resultirenden Substanzen sehr wohl in räumlich getrennte Lage gebracht werden konnten, wo sie scheinbar ohne wechselseitige Beziehung zu einander jetzt gefunden werden; ein Fall, den ich z. B. am Lake Superior für wahrscheinlich halten möchte, wie ich später nachzuweisen versuchen will. Sodann aber ist es durchaus nicht Bedingung, das Eisen-oxyd als solches in freiem Zustand antreffen zu müssen; denn bei der unter unseren Temperatur- und Druck-Verhältnissen gewiss ausserordentlich energischen Wechselzersetzung der verschiedenen Substanzen liegt es umgekehrt fast als Nothwendigkeit vor, dass

¹) Knop in Leonhard und Bronn, N. Jahrb. 1861. S. 530 ff.

das gebildete Eisenoxyd neue Verbindungen mit den gleichzeitig entstehenden anderen Stoffen einging, oder wenigstens sich denselben auf's innigste mechanisch beimengte. Darnach also treten die mit Eisenoxyd durchdrungenen Kalksteine, die das Eisenoxyd gebunden enthaltenden Silicate theils des umgebenden Muttergesteins, theils der paragenetischen Mineralien eben so gut als entschiedene Zeugen für den stattgehabten Process in unserem Sinne auf wie das *freie* Eisenoxyd. Ja! sie beweisen nicht nur den Ursprung des Eisenoxys, sondern auch die mit demselben eng verknüpfte Bildung der Zersetzungsprodukte aus den ursprünglichen Salzlösungen und den umgebenden Gesteinsmassen, und erfüllen dadurch die *letzte Bedingung* der Theorie. Wie der hohe Grad der Zersetzung des Nebengesteins an Kupferlagerstätten eine stets beobachtete allgemeine Erscheinung ist, ebenso geben die Wahrnehmungen der zahlreichsten neugebildeten Mineralien an denselben (z. B. Chlorit, Serpentin, Talk, Granat, die ganze Zeolith-Gruppe, namentlich der Prehnit, Carbonate, Sulfate, Quarz etc.) für alles Dies die deutlichsten Belege.

Den Nachweis dieser völligen Uebereinstimmung der Theorie mit der Natur erleichtert uns diese letztere noch durch einen bemerkenswerthen Umstand. Wenn das Vorkommen des Eisenoxys innerhalb *gleichzeitig* entstandener Mineralien die innige Beziehung zwischen beiden offenbart, so wird das Auftreten von Kupferoxyd in denselben uns den fernerer Beleg geben, dass in Wahrheit Kupferoxyd und Eisenoxydul *gleichzeitig* neben einander in Lösung bestanden haben. Und wie mannichfaltig sind nicht solche Kupferoxydhaltige Substanzen in Begleitung des Gediengen-Kupfer zu finden! Ich erinnere hier nur an die verschiedenen Carbonate und Silicate des Kupferoxys, an die Kupferhaltigen Allophane, an die mit Kupfer und Kupferoxydul durchdrungenen Carbonate und Silicate nichtmetallischer Basen, die fast überall beobachtet worden sind, an die so oft als räthselhaft hervorgehobene Erscheinung, dass das metallische Kupfer grade an solchen Stellen auftritt, die den höchsten Grad der Zersetzung der übrigen Gesteine offenbaren. Auch noch eines anderen gleich wichtigen Stützpunktes will ich hier gedenken, da derselbe nicht allein die enge Verknüpfung zwischen Kupfer-, Eisen-Verbindungen und Nebengestein an sich, sondern zugleich die stattgehabte reducirende Thätigkeit des ursprünglichen Eisenoxyduls auf das Kupferoxyd anzeigt; ich meine das häufige Vorkommen des Kupferpecherzes (CuO , Fe_2O_3 , SiO_3)

und des Ziegelerzes (Cu_2O , Fe_2O_3) in Begleitung des Kupfers. Jene Substanz bietet vereint Das, was Eisenoxyd- und Kupferoxyd-Silicate getrennt zeigen, und das letztgenannte Mineral, dessen Bildung in unseren Versuchen auf das Ueberzeugendste veranschaulicht wird, ist der vereinte Beleg für Reduction und Oxydation. Wenn ich sodann noch die nicht selten beobachteten Mangan-Kupfer-Verbindungen als zu ähnlicher Beweisführung fähig heranziehe, so eile ich zwar, wie bereits oben (S. 58) bemerkt, sowohl der bisher geltenden Ansicht ihrer Constitution, als den experimentellen Belegen voraus, werde aber wohl schon durch die dortigen Bemerkungen in Etwas gerechtfertigt sein.

Mit allem Bisherigen ist indess eben so wenig die Reihe der der Natur zu entlehnenden Beweismittel erschöpft, als für alle beobachteten paragenetischen Mineralien die Erklärung gegeben, und es wird auffallen, dass wir grade des häufigsten und verbreitetsten derselben, nämlich des *Rothkupfererzes* (Cu_2O), bisher gar nicht erwähnten. Dies geschah einfach deshalb, weil nach den heute fast allgemein herrschenden Ansichten dieser Körper ein secundäres Umwandlungsproduct des Kupfers ist, also mit unserem Processe der Bildung des Metalles gar nichts zu thun hat und darum auch weder zur Erklärung noch zur Stütze desselben in Betracht gezogen werden muss. Wo aber andere Meinungen über die Entstehung des Rothkupfererzes laut wurden, z. B. von *Knop*, da ist wiederum die Bildung des Metalles ein secundärer Process. Wir befinden uns also in der bedenklichen Lage, das häufigste und fast immer in engstem Zusammenhange mit dem Metall vorkommende Rothkupfererz *ausser* aller Beziehung zu dem eigentlichen Entstehungsprocess des ersteren denken zu müssen. Diese der einfachen Beobachtung der Natur ferner liegende Nothwendigkeit hat mich veranlasst, in dem vierten Abschnitt dieser Blätter eine kritische Beleuchtung der bisherigen Meinungen über die Bildung des Erzes vorzunehmen und den Versuch einer neuen natürlicheren Anschauung mit Hinblick auf die experimentellen Belege des zweiten Abschnittes zu machen. An dieser Stelle muss ich daher auf die ausführlichere Begründung dort hinweisen, und mich auf die Mittheilung des Resultates beschränken, dass *nach meiner Ueberzeugung das Rothkupfererz ein Educt des gleichen und nur an Intensität verschiedenen Reductionsprocesses ist wie das Kupfer*. Darf ich hier im Voraus hoffen, in dieser Ansicht Beifall zu finden, so sieht man leicht, dass nun auch die Gegenwart des Rothkupfererzes auf

den Kupferlagerstätten eine wechselseitige Bestätigung für den Process selbst liefert.

Ein letztes Mineral endlich aus der Gruppe der Kupfererze, welche das Gediengen-Kupfer begleiten, ist zu selten in grösserem Umfange beobachtet worden, um hier eine eingehende Erörterung über seinen Zusammenhang mit unserem Processe zu verdienen; nämlich das *Kupferoxyd* (*Melakonit*), welches besonders auf einem Gange bei *Copper Harbour* am *Lake Superior* aufgefunden wurde.

Von weit grösserer Wichtigkeit sind uns dagegen einige Substanzen, welche, ohne zu den Gruppen des Eisens und Kupfers zu gehören, an vielen Orten als charakteristische Begleiter des Gediengen-Kupfer auftreten; vor Allem das *Silber* und das *Gold*. Das *Silber* findet sich beispielsweise mit Kupfer verwachsen am *Lake Superior* und in den Blasenräumen des Basaltes von Linz a. Rh. (*Ludwig*⁶⁾); das *Gold* kommt nach *Knop* (a. a. O. S. 518) mit Ziegelerz im eisernen Hute der Gänge in Namaqualand und nach *O. Lieber*⁷⁾ in der Ried-Grube in Nord-Carolina mit Kupfer zusammen vor; Silber, Gold und Kupfer in Gemeinschaft verzeichnet z. B. *E. v. Fellenberg*⁸⁾ häufig aus den berühmten Erzgängen Ungarns und Siebenbürgens. Nach dem Stande unserer chemischen Kenntnisse unleugbar aus den ehemaligen kiesigen Kupfererzen entstammend, geben sie zuvörderst die eclatante Bestätigung für deren primitiven Charakter hinsichtlich der Bildung des Kupfers und seiner oxydischen Erze. Sodann bezeugen sie durch die Art des Vorkommens unwiderleglich einen Process auf nassem Wege sowohl für sich als für das Kupfer, da, wie schon oft hervorgehoben, sonst eine Legirung mit dem letzteren hätte entstehen müssen. Wenn wir endlich nach dem näheren Vorgang des nothwendigerweise in einer *Reduction* bestehenden Processes fragen, so liegt uns die aus der Chemie bekannte Thatsache der leichten Reducirbarkeit der Silber- und Gold-Lösungen durch Eisenoxydul-Salze so nahe, dass ihre Anwendung zur Beantwortung jener Frage ohne Weiteres gerechtfertigt erscheint, zumal beide Metalle wenigstens da, wo sie in Gesellschaft mit Kupfer sich finden, von Eisenoxyd begleitet sind. Dann aber bietet dieses paragenetische Vorkommen der Metalle zu-

⁶⁾ R. Ludwig, Geogen. und Geognost. Studien auf einer Reise durch Russland und den Ural. Darmstadt 1862. S. 126.

⁷⁾ O. Lieber in B. Cotta, Gangstudien. Bd. III. S. 473.

⁸⁾ E. v. Fellenberg in Cotta, Gangstudien. Bd. IV, I. Heft. 1862. S. 190 ff.

gleich den deutlichsten Fingerzeig dafür, dass überhaupt das Eisenoxydul das kräftige Reductionsmittel jener Fundstätten war und somit auch dem Gediengen-Kupfer sein Dasein gegeben hat.

Die hieraus folgende grosse Wahrscheinlichkeit einer gemeinsamen Bildungsweise der drei so wichtigen Metalle an diesen Orten kann, wie mir scheint, von dem fruchtbarsten Erfolge für die Erklärung mancher räthselhaften Erscheinungen werden, die sich namentlich in dem Auftreten der beiden *edlen* Metalle im Allgemeinen zeigen. Denn wenn auch für diese letzteren an vielen Stellen ein anderer Weg der Entstehung angenommen werden muss, so wird doch überall da, wo ihr Ursprung in Riesigen Kupfererzen zu suchen ist, die Reduction durch Eisenoxydul der bei Weitem wahrscheinlichste sein. Dies gilt ganz besonders von dem Golde, bei welchem wie grade aus der *Lieber'schen* Abhandlung hervorgeht, in der Tiefe meist Kupfererze erschlossen werden. Würde aber diese Annahme nicht vielleicht das so merkwürdige Erscheinen des Goldes überhaupt leicht und befriedigend zu erklären vermögen? Es ist vielfachen Deutungen unterlegen, warum das Gold nur in den ältesten und neuesten Formationen, kaum aber in den zeitlich dazwischen liegenden Sedimentärgebilden gefunden wird. Geht man davon aus, dass der ursprüngliche Sitz des Metalles der Kupferkies oder Eisenkies war, so lässt sich für dasselbe ein ähnlicher Bildungsgang wie für das Kupfer entwickeln. Die eruptiven und metamorphischen Massengesteine haben, sei es bei ihrem Durchbruch, sei es bei ihrer hydroplutonischen Umwandlung, das in den Riesen enthaltene Gold durch vorhandenes oder erst gebildetes Eisenoxydul reducirt und in sich eingeschlossen und so die von uns beobachteten Lagerstätten im festen Gebirgsgestein gebildet. Auf Gängen, wo die Gegenwart von Riesen gradezu erweislich ist, entstanden durch Vitriolisation derselben die Sulfate und hier musste die Reduction durch den Eisenvitriol ebenso erfolgen wie für das Silber und Kupfer. So lange nun diese beiden Lagerstätten nur dem chemischen Einflusse des infiltrirten Tagewassers ausgesetzt waren, blieb hinsichtlich der beiden *edlen* Metalle Alles unverändert; sobald aber die mechanische Kraft des auf der Erdoberfläche angesammelten Wassers auf sie einwirkte, musste die natürliche Zersetzung der begleitenden Gesteine eintreten, das Lösliche fortgeführt, die Metalle mit dem zersetzten Muttergestein zurückgelassen und so die Veranlassung zu den „Seifenlagern“ gegeben werden. Vermöchte man nun nachzuweisen, dass die *primären* Goldlagerstätten der

mechanischen Einwirkung des Wassers erst zur Diluvial-Zeit zugänglich wurden, so hat man die Erklärung für den grossen zeitlichen Unterschied zwischen ihnen und den *secundären* Seifen. Berücksichtigt man dabei, dass in der That auch die Kupfererz-Gänge meist nur in älteren Gesteinen auftreten, und dass die Gegenwart des metallischen Kupfers bei der allmählichen Bildung der Seifenlager ganz ausser Betracht fällt, da es ausserordentlich leicht durch die Atmosphärien in lösliche Verbindungen übergeführt, sodann weggeschafft und etwa an anderen Orten exogene Gang- und Lagermassen bilden konnte (d. s. die hauptsächlich Kupfer-Carbonat haltenden Fundstätten), so möchten manche Schwierigkeiten und Einwände gegen obige Erklärung minder gewichtig werden. Zugleich wird überdies auf diese Weise eine zweite merkwürdige Beobachtung verständlicher; ich meine die zumal in den oberen Teufen der Kupferlagerstätten wahrgenommene *Concentration* des Silbers und Goldes. Denn da eben nur das Kupfer von den Atmosphärien angegriffen wird, so müssen bei der gleichzeitigen Gegenwart der *drei* Metalle die beiden edlen zurückbleiben und können später durch gewöhnliche mechanische Kräfte zu einzelnen grösseren Massen vereinigt werden. Für ein solches Auslaugen des Kupfers aus den Erzlagerstätten spricht auch die Anhäufung reinen Eisenoxyds in der obersten Schicht des Eisenhutes, welcher erst in den unteren Lagen immer reicher an Kupfer, Kupferoxydul und Ziegelerz wird.

Selbstverständlich machen diese gelegentlich und skizzenhaft wiedergegebenen Gedanken über zwei so viel erörterte Thatsachen keinen Anspruch auf eine überzeugende Beweiskraft; allein das im Vorhergehenden Besprochene legte eine kurze Hindeutung auf dieselben mir um so näher, als die von *Lieber* (a. a. O. S. 464 bis 472 und S. 481 ff.) angeführten Erklärungen manche Bedenken in mir erregten.

Zurückblickend auf die bisherigen Erörterungen darf wohl behauptet werden, dass wie hinsichtlich der physikalischen Verhältnisse und des Materiales so auch hinsichtlich der Zersetzungsprodukte eine völlige Uebereinstimmung zwischen der Theorie und den Experimental-Untersuchungen einerseits und der Natur andererseits erwiesen ist; ein Nachweis, der um so schlagender sein dürfte, als nicht allein die nothwendigen Zersetzungsprodukte sich wirklich als paragenetische Mineralien wiederfinden, sondern auch die übrigen

als solche beobachteten Mineralsubstanzen der Kupferlagerstätten durch die Theorie eine einfache und befriedigende Erklärung erhalten und einige von ihnen sogar *direkt auf die Reductionsthätigkeit des Eisenoxyduls* hindeuten.

Die Bemerkung, dass dieses Ergebniss so wenig wie die vorhergehende Auseinandersetzung auf das Vorkommen des Kupfers im Kupferschiefer, welches doch zu den palaeogenen Bildungen gezählt wurde, Bezug hat, führt zugleich auf die Frage, wie sich im Allgemeinen die *neogenen Bildungen* zu unserer Theorie verhalten. Auf den Ausschluss jeder höheren Temperatur bei ihrer Entstehung ist schon hingewiesen worden, und da bei dem Mangel dieser wesentlichen Bedingung die für diese Vorkommnisse bisher gültige Anschauung einer Reduction durch organische Substanzen, grade wie bei denjenigen des Kupferschiefers, trotz der früher (S. 8 ff.) erhobenen Bedenken einen viel höheren Grad von Wahrscheinlichkeit zu behalten scheint, so werde ich bei der später vorzunehmenden eingehenderen Prüfung das Kupferschiefer-Vorkommen im Verein mit den *neogenen Bildungen* betrachten.

Indem es meine Absicht ist, eine *allgemeine*, d. h. für die weitaus grösste Mehrzahl der Fundstätten geltende, Bildungstheorie des Kupfers zu entwerfen, so war der Blick, den wir in diesem Kapitel auf das Vorkommen des Metalles im *Allgemeinen* richteten, ebenso nöthig als berechtigt. Den wahrhaft überzeugenden Nachweis aber der Uebereinstimmung zwischen Natur und Theorie wird man erst bei einer näheren Betrachtung der einzelnen Lagerstätten gewinnen können, und darum soll eine solche auf den folgenden Blättern vorgenommen werden. Wenn es nun auch im Zwecke dieser Arbeit liegt, in möglichst vollständiger Weise alle *Arten* des Vorkommens zu untersuchen, so überschreitet es doch bei Weitem jenen Zweck wie meine Kräfte, alle Vorkommnisse überhaupt zur Besprechung zu bringen. Wer in der That die ungeheure Zahl derselben, der theils sehr gut, theils sehr wenig bekannten, nur ungefähr übersieht, wer die ausserordentlich umfassende Literatur, welche sowohl im Allgemeinen als besonders im Einzelnen (z. B. über das Kupfer-Vorkommen am *Ural*, in *Cornwall*, am *Lake Superior* etc.) vorhanden ist, annähernd bemisst, weiss, dass eine eingehende Anwendung der Theorie auf diese *alle* mehrere Bände in Anspruch nähme. Und dennoch wäre das Ergebniss wenig proportional der angewendeten Mühe, da man alsbald einsehen würde, wie die Erscheinungen innerhalb dieser einzelnen Arten

sich so sehr wiederholen, dass man sich mit grossem Rechte auf einige *typische Beispiele* beschränken darf. Von diesem Rechte nun habe ich im Folgenden Gebrauch gemacht; ob es mir aber freilich gelungen ist, ausser den allzubekannten hervorragenden Fundorten sonst grade immer die typischen herauszufinden, bezweifle ich fast, da ich von der mir zu Gebote stehenden Literatur abhängig war. So gebe ich denn, unterstützt von Belegstücken aus den Sammlungen meines Vaters und des Hamburgischen Naturhistorischen Museums, nur *Hinweise auf die für die Genesis des Metalles charakteristischen Erscheinungen einzelner Lagerstätten*, und verwahre mich auch hier gegen jedweden Anspruch auf eine gründliche Schilderung, zumal ihres geologischen Baues, theils weil darüber die Schriften anderer Forscher genügende Auskunft geben, theils weil dieselbe für unseren Gegenstand nur in gewisser Beziehung Bedeutung hat. Die chemisch-mineralogische Seite ist es vielmehr, die hier Berücksichtigung verdient und grade durch die Specialisirung in einzelnen Fällen den obigen allgemeinen Bemerkungen die rechte Stütze verleiht. Und darum wird auch die zu lösende Aufgabe hauptsächlich darin bestehen, in jedem Einzelfalle einerseits die Existenz der Sulfate, resp. der ursprünglichen Schwefelerze der beiden Metalle oder nur des Kupfers, die Existenz der Eisenoxydul-Quelle, als des Reductionsmittels, die Gegenwart zersetzbaren Nebengesteins, die Möglichkeit erhöhter Temperatur der wässrigen Lösungen und die Gegenwart sämtlicher Zersetzungsprodukte, also vor Allem des Eisenoxyds nachzuweisen und andererseits die sonst beobachteten Substanzen aus den chemischen Vorgängen des Bildungsprocesses ohne Schwierigkeit zu erklären. Zugleich wird sich hiebei mannichfach Gelegenheit bieten, die Zulässigkeit oder Nicht-Zulässigkeit anderer Anschauungen als der meinigen zu prüfen.

Palaeogene Bildungen.

B. Das Kupfer auf Lagern, Stöcken und Gängen.

Die Kupfer-Lagerstätten des Ural-Gebirges.

Der grosse Gebirgsrücken, der Ural, welcher das gewaltige russische Reich in zwei Theile schneidet, ist auch bekanntlich für das altberühmte Vorkommen des Kupfers eine wahre Theilungslinie

Während, im Zusammenhang natürlich mit dem geognostischen Bau, auf der Westseite desselben unser Metall gar nicht in gediegenem Zustande auftritt, sondern als sogenanntes Sanderz in Form seiner Carbonate und seltener seiner niedern Oxydationsstufe, des Cuprit, die ausgedehnten Schichten der permischen Formation durchdrungen hat, bietet die Ostseite dagegen bis nach Sibirien hinein die seit langer Zeit unerschöpflichen Quellen des *gediegenen* Metalles. Dass diese merkwürdige Erscheinung zum Theil grade durch die Erhebung der verschiedenen Gebirgsmassen im Osten bedingt ist, kann nicht bezweifelt werden, und gibt eben dadurch ein treffliches Beispiel für den innigen Zusammenhang, in welchem die eigentlichen Erzlagerstätten mit den Eruptiv-Massen stehen. Alle diese Umstände haben denn aber auch bewirkt, dass die in der Ueberschrift genannten Fundstätten unseres Metalles am frühesten einer gründlichen wissenschaftlichen Untersuchung gewürdigt worden sind. *G. Rose's* „Reise“ ist noch bis heute das Fundament aller unserer Anschauungen über jene Gegenden; an seiner Hand wollen wir daher einige der hauptsächlichsten Fundorte im ange-deuteten Sinne näher betrachten.

Die erste Lagerstätte, welche *Rose* ⁹⁾ (a. a. O. I. S. 242 ff.) ausführlich beschreibt, ist die Kupfergrube *Gumeschewskoi*, eine Tagereise südsüdwestlich von *Katharinenburg* belegen. Von den geologischen Verhältnissen des Erzlagers war zu *Rose's* Zeit wenig bekannt, weil die Gruben eine zu geringe Teufe hatten, und da auch *Ludwig* in seinen „Studien“ ¹⁰⁾ keiner neueren Untersuchungen erwähnt, so scheint noch jetzt nicht mehr aufgeschlossen worden zu sein. Das Ganze, was wir wissen, beschränkt sich darauf, dass die „mit Eisenerz mehr oder weniger gemengten Kupfererze in grösseren oder kleineren Nestern“ in einem Lettenlager eingeschlossen sind, welches in der Mitte von einem schmalen Bergrücken aus grobem Kalkstein durchsetzt wird und dessen Grundgebirge, wie *Ludwig* angibt, Chloritschiefer ist. Bei einer so mangelhaften Kenntniss des Baues müssen wir auf eine Prüfung unserer physikalischen Bedingungen an dieser Fundstätte zwar verzichten, nicht

⁹⁾ G. Rose, Mineralogisch-geognostische Reise nach dem Ural, dem Altai und dem Kaspischen Meere. 2 Bde. 8°. Berlin, 1837. Das neuere Werk von Murchison, Verneuil und Keyserling war mir leider nicht zugänglich.

¹⁰⁾ R. Ludwig, Geogenische und Geognost. Studien auf einer Reise durch Russland und den Ural. Darmstadt 1862. 8°. S. 180.

aber, wie ich glaube, auf diejenige der mineralogisch-genetischen Verhältnisse, obschon grade *Rose* „das ganze Vorkommen dieser Kupfererze noch sehr räthselhaft“ nennt.

Am häufigsten findet sich zu Gumeschewskoi der Malachit und das Rothkupfererz, *seltener* Gediengen-Kupfer und Kupferkies. „Das gediogene Kupfer kommt im dichten *Brauneisenerz* in kleinen Plättchen, und in Höhlungen desselben moosartig vor; auf ähnliche Weise findet sich das Rothkupfererz, kleine Trümmchen in demselben bildend, und oft in denselben Stücken, wo das gediogene Kupfer in Plättchen vorkommt.“ Einzelne Krystalle des Rothkupfererzes sitzen in *jaspisartigem Brauneisenerz* auf krystallisirtem Quarz. „Das gediogene Kupfer kommt auch ohne Begleitung der übrigen Kupfererze im Letten eingewachsen vor, krystallinische Rinden bildend, deren mehrere gewöhnlich concentrisch über einander liegen und *einen Kern von Letten einschliessen*.“ Andererseits aber finden sich öfter Kupfer, Rothkupfererz und Malachit in einer solchen Ueberlagerung, dass *Rose* darauf die so folgenreich gewordene Ueberzeugung gründet, das Rothkupfererz sei durch Sauerstoff-Aufnahme aus dem Metalle hervorgegangen und die Bildung des Malachit aus Kupfer erfolge *immer* durch Rothkupfererz. Auf diese Folgerung des secundären Charakters der beiden Erze beschränkt sich *Rose*; versuchen nun wir nach unserer Theorie eine Entwicklung des Erzlagers zu geben.

Dass ehemals kiesige Erze die Stelle der jetzt vorhandenen oxydischen Erze einnahmen und dass man in grösserer Tiefe wieder auf jene stossen wird, ist eine Vermuthung, welche ich mit *Ludwig* theile; der wenn auch seltner beobachtete Kupferkies, als Ueberrest des ehemaligen Erzes, und der hier gefundene Brochantit sind die Belege dafür. Das Eisenoxydul wäre also, wie ersichtlich, vom Kupferkies entnommen; denn der das Lager durchsetzende Kalkstein ist durchaus frei von Eisen, und ob das ursprünglich vorhandene Grundgebirge, aus dessen Zersetzung der jetzige Letten hervorging, Eisenoxydulhaltig war, würde nur zu bejahen sein, wenn es wirklich aus Chloritschiefer bestand. Dass aber der Letten in der That ein Zersetzungsprodukt von gleichzeitiger Entstehung mit dem Kupfer ist, beweist nicht nur das „häufige“ Vorkommen einer „ganz lockeren leichten Kieselsäure, die ganz mit erdigem Malachit gemengt ist,“ sondern auch die oben hervorgehobene Beobachtung, dass er *von Kupfer umhüllt* wird. Die Theilnahme des Kalksteins an dem Zersetzungsprocesse selbst wird durch das überwiegende

Auftreten des Malachits unzweifelhaft, so dass es, wie wir sehen, nicht an Stoffen gefehlt hat, welche den ursprünglichen Sulfatlösungen die Säure entziehen konnten. Wenden wir uns andererseits zu den Zersetzungsprodukten unseres Processes, so ist die enge Beziehung des wichtigen Eisenoxyds zu den sämtlichen Kupfererzen von entscheidender Ersichtlichkeit, und wenn auch *Rose* bemerkt, dass die letzteren sich häufiger *ohne* als *in* Verwachsung mit dem Eisenerz finden, so wird hierunter nur die wirkliche „Verwachsung“, nicht aber nur die „Begleitung“ verstanden sein, da er selbst sogleich von dem allmählichen Uebergange des Rothkupfererzes in ein Gemenge desselben mit kieseligem Eisenoxyd spricht. Von der einstigen umfassenden Gegenwart des Eisenoxyduls und dessen nachheriger Oxydation legen aber die grösseren Anhäufungen desselben auf der Westseite des Kalkrückens ein noch sprechenderes Zeugniss ab. Der auffallende Mangel an sonstigen Mineralien (ausser Quarz) kann einfach dadurch erklärt werden, dass die in die Zersetzung eintretenden Gesteine (Chloritschiefer und Kalkstein) als wesentliche Basen Kalk und Magnesia enthalten, welche beide ja mit Schwefelsäure leicht lösliche Salze bilden.

Nach Allem dem halte ich es für evident, dass in dem Erzlager zu Gumeschewskoi vollständig der gleiche Entwicklungsgang der Kupfererze stattgefunden hat, wie ihn die Theorie verlangt und die Versuche veranschaulichen. Aus dem allmählig vitriolescirten Kupferkies wurde durch Wechselwirkung mit dem Chloritschiefer und Kalkstein einerseits Kupfer und Kupferoxydul, andererseits Eisenoxyd, Quarz, Thon, Malachit gebildet, während lösliche Sulfate fortgingen.

Ganz ähnlich den eben besprochenen sind die Verhältnisse auf dem zweiten hervorragenden Kupfererzlager des östlichen Urals, zu *Nischne-Tagilsk*, 7 deutsche Meilen von Newjansk. Nachdem schon *Rose* früher über dasselbe berichtete (I, 312), hat uns vor Allen *Ludwig* neuerdings eine gründlichere Kenntniss desselben verschafft (a. a. O. S. 166), deren Ergebnisse ich hier zu einigen Betrachtungen anwenden möchte.

Rose führt von dieser erst 1812 erschlossenen Grube an: Kupferkies, derb, Kupferglanz, gewöhnlich an der Oberfläche in Malachit verwandelt, Ziegelerz, Rothkupfererz, Gediengen-Kupfer, Malachit, Kupferlasur, Libethenit, Brauneisenerz, und bemerkt hinsichtlich der allgemeinen Lagerung der Erze, dass sie nesterweise

in einem weissen bis röthlichweissen Thone liegen, der „wohl nichts anders als ein zersetzter Talkschiefer“ sein möchte. Vom Gediengen-Kupfer sagt er: „die Krystalldrüsen finden sich in den Höhlungen des dichten Brauneisensteins, die freien Krystallgruppen im Thone liegend, die krystallinischen Krusten auf etwas ochrigem Brauneisenstein, die krystallinischen Platten in den Klüften des dichten.“ Ebenso erscheint nach ihm das Rothkupfererz „in den Höhlungen eines ochrigen und kalkigen Brauneisenerzes.“ Nach *Ludwig* kommen ausser den von *Rose* genannten Erzen noch Kieselkupfer (sehr häufig) und Brochantit (selten) vor. Auch *Ludwig* spricht überall von der stetigen Begleitung der Kupfererze durch Eisenoxyd, und namentlich das Gediengen-Kupfer und das Rothkupfererz, welches meist noch einen Kern oder mindestens Spuren eines solchen von dem Metall enthält, sind meist von Brauneisenstein umhüllt. Bemerkenswerth erscheinen die rundum geschlossenen, fest im Thone liegenden, Brauneisenstein-Geoden, deren innere Klüfte „zuweilen“ von dendritischem oder krystallisirtem Kupfer, Rothkupfer oder Malachit ausgefüllt sind. Auch in dem durch die Zersetzung des Nebengesteins entstandenen, mit Thon und Eisenoxydhydrat verunreinigten Hornstein findet sich, mit Brauneisenstein, Kieselkupfer und Quarz verwachsen, Gediengen-Kupfer und Rothkupfererz. Kieselkupfer und Malachit treten in stalaktitischer und in dichter Form sehr gewöhnlich und an allen Punkten des Lagers auf; der Malachit ist das am häufigsten vorkommende Erz desselben. Als eigentliche Zersetzungsprodukte des Nebengesteins führt *Ludwig* einen meist dunkelgefärbten, mit Glimmer und Talkblättchen innig gemengten Thon an, welcher durch Ueberhandnehmen der letzteren in den unteren Teufen des Lagers in Schieferthon übergeht; ferner Quarz und Hornstein. Auf den geologischen Bau des Lagers übergehend, dessen genauere Kenntniss *Ludwig* uns namentlich durch einen Vertikaldurchschnitt auf Tafel VIII seiner „Studien“ erleichtert, ist die höchst eigenthümliche Gestalt desselben hervorzuheben. So weit die eigentlichen Kupfererze (Oxydische Erze und Carbonate) reichen, den Theil einer langgestreckten Ellipse bildend und dadurch vom Tage aus das Ansehen einer Pinge erhaltend, verengt es sich endlich zu einem langen dünnen Strange, der hauptsächlich nur Schwefelkies enthält. Dieser liegt, selbst wieder aus zwei dünneren Strängen gebildet, in mehrere Meter dickem Talk- und Chlorit-reichem Thonschiefer, während dieser im Liegenden von Silurischem Kalke, im Hangenden von Diorit begrenzt wird, welche beide Ge-

steine nur auch das obere Lager in gleicher Weise umschliessen.¹¹⁾ Ihre energische Betheiligung bei der Entstehung des Kupferlagers bethätigt sich nicht nur durch die Reihe der genannten Zersetzungsprodukte, welche unzweifelhaft ihren Ursprung in dem Glimmerschiefer und dem Diorite haben, sondern auch durch das Auftreten von Kalkstücken innerhalb des Lagers, in der vorwiegenden Menge Malachites auf demselben und vor Allem in dem Charakter der beiden Gesteine. Der Kalkstein nämlich ist „in geringer Höhe über dem Schwefelkieslager angefressen und von einer mehrere Decimeter dicken Lage mehlartigen oder ganz lose zusammenhängenden, erdigen Malachits begleitet“; und der Diorit erscheint „in der Nähe des Lagers, soweit es aus Thon und Malachit besteht, stark zersetzt, während er in der Tiefe über dem Schwefelkieslager frisch und fest ist.“

Entnehmen wir nun, wie aus diesen Thatsachen die Theilnahme des Nebengesteines an dem Zersetzungsprocesse überhaupt, so aus den andern angeführten Beobachtungen die natürlichste und einfachste Anschauung über den ganzen Verlauf desselben auch rücksichtlich des gediegenen Kupfers, so kann eine vollständige Analogie mit der Theorie keinem Zweifel unterliegen. Das seltnerere Vorkommen kiesiger Kupfererze innerhalb des eigentlichen Lagers ist selbstverständlich in dem Verbräuche derselben begründet, nicht aber, wie Ludwig meint, durch später eingedrungene aus der Verwesung von Pflanzen entstandene Schwefelalkalien zu erklären. Das Ausgehen des Lagers in der Tiefe in den Schwefelkies, welcher ja mehrere Procente an Kupfer, und gewiss in Form von Kupferkies“ enthält, deutet handgreiflich auf den Ursprung auch jener Ueberreste hin. Somit haben offenbar Schwefelkies und Kupferkies das Material gebildet und dadurch das zu den späteren Reductionswirkungen nöthige Eisenoxydul geliefert. Ausserdem aber ist es so gut wie gewiss, dass auch der an Eisenoxydul reiche Diorit seinen Beitrag dazu gegeben hat. Wenn wir sodann die Reductionsprodukte (Kupfer, Kupferoxydul und Ziegelerz) wie angeführt überall von Eisenoxyd begleitet, wenn wir andere Substanzen (Malachit, Lasur, Kieselkupfer, Quarz, Hornstein, Thon etc.) finden, welche die Wechselwirkung der ursprünglichen, durch die Gegen-

¹¹⁾ Dieser Thonschiefer wird wohl identisch sein mit dem Glimmerschiefer von Tagilsk, den Kjerulf untersuchte und durch seinen grossen Gehalt an Kalk ausgezeichnet fand. S. J. Roth, Gesteins-Analysen, 1861. S. 53.

wart von Brochantit direkt angedeuteten, Sulfat-Lösungen nachweisen und wenn wir endlich alle diese Stoffe in einer solchen Verwachsung und Paragenesis beobachten (Gediegen-Kupfer in Hornstein, Kieselkupfer etc., Brauneisenstein-Geoden mit Kupfer im Thon etc.), die ersichtlich nur durch eine mehr oder weniger *gleichzeitige* Bildung derselben erklärt werden können, so ist der Verlauf des Processes selbst in so überraschender Weise dem der Theorie gleich, dass man an der einstigen wirklichen Thätigkeit des letzteren nicht mehr zweifelt. Auf das ursprüngliche aus Kupferkieshaltigem Schwefelkies bestehende, auf Kalkstein ruhende Lager, welches einst von Diorit bedeckt worden, wirkten erhitzte Gewässer ein; diese bildeten Lösungen von Kupfervitriol und Eisenvitriol, welche nun einerseits mit dem Nebengesteine Zersetzungen eingingen (Malachit, Lasur, Kieselkupfer) unter sofortiger oder nachheriger Wegführung löslicher Sulfate, und andererseits dadurch Eisenoxydul und Kupferoxyd frei machten, während die Schwefelsäure aus dem Gesteine Kohlensäure und Kieselsäure abschied (Quarz, Hornstein); das Eisenoxydul und Kupferoxyd wiederum bewirkten nun die Entstehung von Kupfer, Kupferoxydul, Ziegelerz und Eisenoxyd (Brauneisenstein).

Ludwig's Folgerungen über die Genesis beschränken sich wesentlich auf die Frage über die Entstehung des Kies-Lagers im Thon-(Glimmer-)Schiefer, in welcher wir ihm gern Recht geben wollen, dass sie „in einem flachen Küstenbassin des alten (silurischen?) Meeres durch Algen“ verursacht wurde, wenngleich es wohl einer näheren Untersuchung werth wäre, ob der Strang des Thonschiefers an der Contactfläche des Kalkes und Diorites nicht ein metamorphisches Erzeugniss der letztern beiden ist, wofür der grosse Kalkgehalt des Schiefers sprechen könnte, und somit die wirkliche Primitiv-Lagerstätte in dem eruptiven Diorit gesucht werden muss. Was *Ludwig* sonst über die Bildung der Mineralien unseres Lagers äussert, stimmt theils mit den oben angedeuteten Anschauungen überein, theils ist es vorzüglich bei dem Kupfer und Kupferoxydul zu unwahrscheinlich oder zu unklar, um hier näher berücksichtigt zu werden. Ich habe bereits früher (S. 5) darauf aufmerksam gemacht.

Eines Umstandes nur noch, welchem auch *Ludwig* mit Grund eine Betrachtung gewidmet, muss ich hier erwähnen, weil damit ein mögliches Bedenken gegen die Anwendung der Theorie auf Nischne-Tagilsk's Kupferlager zur Sprache gebracht und, wie ich

hoffe, gehoben wird: es ist die *Concentration* und die *Gestalt* des Lagers.

Bildete in der That das besprochene geringmächtige Eisenkieslager den ursprünglichen Sitz des Kupfers, so ist es schwer zu begreifen, wie bei seinem geringen Gehalt an Kupferkies so grosse Massen gediegenen und oxydirten Metalles aus ihm hervorgehen konnten. Wenn man nun auch im Stande wäre, dies mit einer ehemaligen stockförmigen Erweiterung der tieferen schmalen Lagergänge zu erklären, welche bei der Zersetzung ihres Inhaltes den Reichthum oxydischer Erze zu liefern vermocht hätte, und wenn sogar die Gestalt des Lagers für eine solche Annahme spricht, so kann man sich doch auch den Ausführungen *Ludwig's* hierüber nicht verschliessen. Dieser Forscher nämlich gelangt aus mehreren Gründen zu der Ueberzeugung, dass der Horizont der Oberfläche ursprünglich um „viele Hundert Meter“ höher gelegen habe, die Gesteinsmasse später zersetzt und weggeführt worden sei und nun die Erze des von ihr umschlossenen mächtigen Lagers in die Tiefe gegangen wären und sich daselbst angesammelt hätten. Gewiss hat die Kette des Urals reichliches Material für die permische Formation geliefert und deren Gehalt an oxydirten Kupfererzen weist direkt auf die Zerstörung erzführender Gebirge hin. Es ist daher wohl möglich, dass das jetzt noch vorhandene Erzlager von Nischne-Tagilsk ursprünglich die Gestalt einer völligen Ellipse gehabt hat und dabei noch von Kalkstein- und Diorit-Massen umschlossen war.

Diese Möglichkeit aber ist für uns von Wichtigkeit. Denn wenn es beim Anblick der jetzigen Lagerstätten nicht nur zu Nischne-Tagilsk, sondern auch der übrigen Orte des östlichen Urals sehr zweifelhaft erscheint, dass bei ihrer geringen Tiefe unter der Bodenoberfläche und bei ihrer pingentartigen Beschaffenheit, welche fast einen Tagebau gestatten würde, während der Zersetzungsprocesse *überhitzte*, also höherer Temperatur und höherem Drucke unterworfenen, Lösungen thätig gewesen seien, so fällt dieser Zweifel fort, sobald wir zugeben können, dass die jetzige Gestalt der Lager nicht ihre ursprüngliche, und diese vielmehr eine den Bedingungen der Theorie günstige war. Dazu gehört aber eben eine gewisse Tiefe unter und eine Abgeschlossenheit von der Oberfläche, also das, was *Ludwig* aus anderen Gründen als wahrscheinlich hervorgehoben hat, und mithin stellt sich auch rücksichtlich der physikalischen und geognostischen Verhältnisse eine völlige Uebereinstim-

mung zwischen der Natur und unserer Theorie heraus. Ueberdies bleibt bei der Beurtheilung der heutigen Gestalt der Ural'schen Lager nicht zu vergessen, dass sie bereits vor langen, langen Jahren der Bearbeitung und Ausbeutung durch die „Tschuden“ ausgesetzt gewesen, wie dies *Rose* an vielen Stellen ausdrücklich hervorhebt (I, 118, 274, 509, 556; II, 196).

Richten wir, um der Natur noch weitere Belege für alle unsere bisherigen Betrachtungen abzulauschen, unsere Blicke auf die Umgegend von Nischne-Tagilsk, so werden wir manche neue und wichtige gewinnen. Zuvörderst sei des ausgebreiteten Vorkommens von Gold- und Platin-Seifen rings um jenen Ort herum erwähnt, welches nicht allein auf eine nahe Beziehung dieser Metalle zum Kupfer und insofern wiederum auf eine Zerstörung des ehemaligen Gebirges hinweist, wie solche soeben gefolgert wurde, sondern auch die Reduction der drei Metalle durch Eisenoxydul gemäss den früheren Erörterungen (S. 72 ff.) unzweifelhaft darthut.¹²⁾ Wir gewahren hiebei, dass sich die dortigen Bemerkungen über Ursprung und Bildung der Seifenlager noch mehr verallgemeinern, indem sie auch auf die *Platinseifen* ihre Anwendung erringen.

Von gleich grossem Interesse ist sodann der berühmte „Magnetberg“ *Wissokaja-Gora*, ca. $\frac{1}{2}$ deutsche Meile von Nischne-Tagilsk entfernt und östlich an die Kupfergruben anstossend. Als Glied einer ganzen Kette von Magneteisenstein-Lagern längs des Urals lässt er uns in vortrefflichster Weise den Ursprung dieser Erze in dem bei der Zersetzung grosser Kupfer- und Schwefelkies-Massen gebildeten Eisenvitriol und dessen Zersetzungsprodukten mit den Kupfersalzen oder dem Nebengestein erkennen. *Ludwig*, welcher diesem Berge eine eingehendere Schilderung (S. 211) und eine anschauliche Tafel (X) widmet, weist auf den „nahen Zusammenhang beider Bildungen“ hin, beschreibt das Lager sogar als „eine Fortsetzung des Malachit-Lagers“ und gibt an, dass in neuerer Zeit in dem dem Kalke genäherten Theile desselben ein so grosser Reichtum an Kupfererzen (Malachit, Lasur, Rothkupfererz, Gediëgen-Kupfer, Kupferglanz und (nach *Rose*) Kupferkies) aufgeschlossen

¹²⁾ Man findet in den Lehrbüchern meist angegeben, dass das Platin aus seinen Lösungen durch Eisenvitriol nicht fällbar sei; allein H. Rose (Handb. der analyt. Ch. I, 200) bemerkt ganz besonders: „In den Auflösungen des schwefelsauren und salpetersauren Platinoxids entsteht bei langem Stehen durch die Auflösung des Eisenoxydulsalzes bisweilen, aber nicht immer, eine Reduction, und zwar eine vollständige des Platins.“

worden ist, dass eine Kupfergewinnung mittelst eines Schachtes unternommen werden konnte. Es bedarf übrigens nur eines Blickes auf die Tafel, um von der allernächsten Beziehung zwischen dem Kupfererzlager und dem Magnetberg durch die Identität ihres geologischen Baues überzeugt zu werden; denn die Erzmasse des letzteren ruht auf dem gleichen silurischen Kalk wie dort und wird von Diorit im Hangenden begrenzt. Ja! auch dem Thon und Schieferthon begegnen wir hier wie dort als dem Zersetzungsproduct an den Contactstellen der Erze mit dem Nebengestein, und folgen so bereitwillig der Vermuthung *Ludwig's*, dass an der Tiefe auch der Uebergang in den Glimmerschiefer gefunden werden wird. Eines aber scheint sich mir beim Anblick der Tafel noch zu ergeben, was den Ansichten *Ludwig's* entgegen ist, indessen von mir schon oben gelegentlich erwähnt wurde, nämlich die Möglichkeit, dass die Primitivlagerstätte der Erze in dem eruptiven Diorit zu suchen und ihr jetziges Muttergestein (Thon- und Glimmerschiefer) für ein metamorphisches, nicht aber für ein sedimentäres Gebilde zu halten sei. Wie nun im Ganzen aus diesen Erscheinungen abermals die Verknüpfung von oxydischen Kupfererzen, Gediegen-Kupfer und Eisenoxyd unwiderleglich erhellt, ebenso verräth sich uns auch im Einzelnen die Thätigkeit des gleichen Processes an dieser wie an jener Lagerstätte; es gehört zu den charakteristischen Thatsachen, dass der Diorit an der Berührungsfläche mit dem Erzlager stark zersetzt, der Kalkstein ebenda durch eine Schicht des Thones von dem Erze getrennt ist, und dass das Magneteisen überall, wo es mit Kupfer und seinen Verbindungen verunreinigt ist, in Brauneisenstein übergeht, also sämtliches Eisenoxydul in Oxyd verwandelt wurde.

Berühmter aber als die bisher betrachteten Lagerstätten des Urals sind die *Turjin'schen Gruben* bei *Bogoslowsk*, ca. 35 deutsche Meilen von Nischne-Tagilsk und ca. 7 Meilen vom Hauptrücken des Gebirges entfernt und bekannt geworden durch die namentlich früher¹³⁾ daselbst gefundenen grossen Massen Gediegen-Kupfer, und durch das mächtige Vorkommen von Granat, auf welches besonders *Bischof*¹⁴⁾ aufmerksam gemacht hat. Eingehende Schil-

¹³⁾ G. v. Helmersen (Bull. de l'Acad. imp. d. sciences de St. Pétersbourg, T. I. (1859) S. 311) erwähnt einer solchen von 98,5 Kilogr. Gewicht.

¹⁴⁾ G. Bischof, Lehrb. d. chem. und physikal. Geologie II, 1. S. 460 f.

derungen des Lagers haben *G. Rose* (a. a. O. I. S. 397—420) und *Laletin*¹⁵⁾ gegeben; es kann aber nicht meine Absicht sein, diesen in's Einzelne zu folgen und die grosse Reihe gleicher Betrachtungen wie bei den Gruben von Gumeschewskoi und Nischne-Tagilsk nochmals dem Leser vorzuführen. Denn dass es in der That gleiche Folgerungen sein würden, wird eine kurze Angabe der auf den Gruben brechenden Erze, ihrer Lagerung und des geologischen Baues des Lagers schon hinreichend erweisen. Nur auf einige hervorragende charakteristische Momente werde ich ausführlicher Rücksicht zu nehmen haben.

Es finden sich in dem verschiedene Gruben umfassenden Bezirke von Bogoslawsk als Erze: Kupferkies, Eisenkies, Kupferglanz, Fahlerz, Kupferindig, Kupferlasur, Malachit, verschiedene Kupferoxyd-Silicate, Kupferschwärze, Ziegelerz, Rothkupfererz, Kupfer und Silber; ausserdem noch: Eisenglanz, Brauneisenstein, Stilpnosiderit, Schwerspath, Quarz, Strahlstein, Serpentin u. s. w. Als Zersetzungsprodukte in grösserem Umfang erscheinen Thon und thoniger Brauneisenstein; und als Muttergebirge der Erze Kalkstein und Granatfels, welche von Diorit und Dioritporphyr durchsetzt werden. Wenn man nun von den genannten Beobachtern erfährt, dass die kiesigen Erze fast zwei Dritttheil der ganzen Erzmasse ausmachen und von ihnen wiederum die Eisen-freien nur selten auftreten, dass die Erze überhaupt meist in dem aus der Zersetzung des Diorits entstandenen Thon in Lagern oder Nestern, die geschwefelten hauptsächlich aber im Kalk und Diorit, die oxydirten und regulinischen im Thon und Brauneisenstein vorkommen und die letzteren meist von kieseligen Gesteinen begleitet sind; wenn *Rose* hervorhebt, dass „die Kupfererze am häufigsten an der Gränze des Kalksteins mit dem Granatfels, seltner an der des Diorites mit dem Granatfels oder der des Dioritporphyrs und Kalksteins“ sich finden, und dass das Gediengen-Kupfer in körnigem, wahrscheinlich durch Metamorphose aus dem eigentlichen Kalkstein gebildeten Kalke und im Thon eingewachsen, in grösseren Platten aber „ganz besonders auf Klüften eines jaspisartigen Brauneisenerzes“ gefunden wird; wenn man ferner der übrigen oben angeführten Mineralsubstanzen und darunter vor Allen des Silbers, welches in Begleitung von Brauneisenerz vorkommt, sich erinnert; und wenn man endlich beachtet, dass in der Nähe unserer Gruben grosse Magneteisenlager,

¹⁵⁾ Laletin in Leonhard und Bronn, N. Jahrb. 1851. S. 463.

ebenfalls von Kupfererzen begleitet, und auch Goldseifen (zu *Alexandrowsk* und *Petropawlowsk*) erschlossen wurden, — so kann man gewiss nicht zweifeln, dass in dem Erzlager von Bogoslawsk dieselben chemischen Prozesse die Bildung des Gediengen-Kupfer, seiner oxydischen Verbindungen und der paragenetischen Substanzen aus den kiesigen Erzen unter Betheiligung des Kalksteins und Diorits bewirkten, wie auf den früher besprochenen Lagern von Gumeschewskoi und Nischne-Tagilsk. Freilich werden trotzdem manche lokale Erscheinungen nicht ohne Schwierigkeit zu erklären sein. *Rose* z. B. berichtet von der plötzlichen Veränderung in der Beschaffenheit der Erze, wo sie an der Gränze des Diorites und Granatfelsens von dem Dioritporphyr gangförmig durchschnitten werden, so dass beispielsweise die Erzlagen auf der einen Seite des Dioritporphyr-Ganges aus Kupferkies und Kupferglanz, auf der andern dagegen aus erdigem Rothkupfererz mit gediegenem Kupfer bestehen. Es möchte indess bei einer genauen Kenntniss dieser Verhältnisse nicht so schwer sein, auch dafür eine zutreffende Erklärung zu finden, als es bei der jetzigen mangelhaften uns erscheint; denn jedenfalls geben grade sie noch mehr Beweise für den „sichtlichen Zusammenhang, in welchem die Erze mit dem Diorit und Dioritporphyr stehen.“ Ueberhaupt muss man sich, wie ich glaube, wohl hüten, die Zulässigkeit einer Bildungstheorie für so grossartige Erzmassen von der Entscheidung an einzelnen mehr oder weniger geringfügigen Erscheinungen abhängig zu machen. Als Beispiel dafür mag folgende vor mir liegende Stufe aus den Turjin'schen Gruben dienen. Dieselbe besteht hauptsächlich aus einem Kupfersilicat, und zwar dem mit Carbonat gemengten Kupferblau *Rose's*, an den beiden Längsseiten von Kalkspath und Malachit und stellenweise mit etwas Rothkupfererz bedeckt. Das Kupferblau ist durch und durch mit einem feinen Netze gediegenen Kupfers durchwirkt, welches sich auch an einigen Punkten in den Kalkspath hineinzieht. Eisenoxyd ist an dem ganzen Stücke nicht wahrzunehmen und eine Auflösung des Kupferblaus in Salzsäure gibt ebenso wenig eine Reaction auf dasselbe. Wie also kann hier die Reduction des Kupfers durch Eisenoxydul bewirkt worden sein? Nach meiner Meinung sehr einfach auf die Weise, dass sich das Silicat wie die Carbonate erst später zwischen das bereits gebildete Kupfer absetzten, was bei ihrer Löslichkeit sehr leicht denkbar ist. Gradezu wahrscheinlich wird dies aber durch das Behandeln mit Salzsäure, indem man dabei eine zusammenhängende Masse des

Kupfers in den bekannten baumförmig-gestrickten Gestalten als Rückstand erhalten kann.

Wo man Berge entstehen oder vergehen lassen will, da muss man auch nur mit Reihen von Thatsachen und Erscheinungen arbeiten; sonst wird man in die Lage gerathen, den Wald vor lauter Bäumen nicht zu sehen. Darum füge ich hier zu allen obigen noch eine Betrachtung bei, welche, wie mir scheint, eine evidente Bestätigung für den Reductionsprozess unserer Theorie bietet.

So ähnlich auch die Verhältnisse des Bogoslow'schen Erz-lagers mit denjenigen der übrigen zu sein scheinen, so weichen sie doch bei näherer Untersuchung nicht unwesentlich von ihnen ab. Es ist nämlich eine für die Turjin'schen Gruben charakteristische und daher auffallende Thatsache, dass man auf ihnen das Rothkupfererz „nur selten“ (*Rose* I, 408) und den Malachit nur „sehr selten“ (*Laletin*) findet, während doch auf den andern Gruben dieselben Substanzen häufig waren. Worauf die Seltenheit des Rothkupfererzes beruhen kann, werden wir später zu erörtern Gelegenheit haben; diejenige des Malachites aber weist darauf hin, dass bei der Zersetzung der kiesigen Erze der Kalkstein nur in geringem Maasse, dagegen der Diorit in überwiegender Menge theilgenommen hat. Diese Hindeutung gewinnt an Wahrscheinlichkeit durch das besonders häufige Auftreten der Kupferoxyd-Silicate und des jaspisartigen Brauneisenerzes. Wenn es darnach wirklich der Fall war, dass bei der Bildung des Bogoslow'schen Lagers hauptsächlich Dioritische Massen zerstört wurden, so dürfen wir mit Recht erwarten, auch dessen Zersetzungsprodukte in grösserem Umfange wiederzufinden. Nur flüchtig weise ich auf die Mengen des Thons und thonigen Eisenerzes, und auf das Vorkommen gewisser Magnesia-Eisenoxydul-Silicate (Strahlstein, Serpentin) hin; bei Weitem den schlagendsten Beleg zu jener Vermuthung liefert das massige Auftreten des *Granats*. Wie erwähnt, hat bereits *Bischof* dieser Erscheinung einen grossen Werth beigelegt, indem er die zwei Fragen aufwarf, erstens ob nicht der Granat aus einer Zersetzung des Diorits, resp. der Hornblende in demselben hervorgegangen und zweitens ob hierbei nicht zugleich der körnige Kalk unserer Gruben entstanden sei? Diese Fragen zu entscheiden, war jenem Forscher nicht gestattet, da ihm die Analysen der betreffenden Substanzen unseres Fundortes fehlten. Jetzt besitzen wir dieselben¹⁶⁾,

¹⁶⁾ Rammelsberg, Mineralchemie, 1860 S. 492 und 693.

und es wird die Mühe lohnen, aus ihnen einige Folgerungen zu ziehen. Nehmen wir zunächst eine kleine Berechnung vor!

Die Analysen der Hornblende des Diorits durch *Rammelsberg* und des Granats durch *Karawaiew* ergaben:

	Hornblende	Granat
Fe	0,25	—
TiO ₂	1,01	—
SiO ₂	44,24	35,37
Al ₂ O ₃	8,85	0,53
Fe ₂ O ₃	5,13	31,49
FeO	11,80	—
MnO	—	0,29
MgO	13,46	0,54
CaO	10,82	32,50
NaO	2,08	—
KO	0,24	—
HO	0,39	—
	98,10	100,72

Die 11,80 FeO der Hornblende entsprechen 13,10 Fe₂O₃; in der „oxydirten“ Hornblende würde also das Verhältniss stattfinden:

Fe₂O₃ : CaO : SiO₂ : 18,23 : 10,82 : 44,24

oder auf 31,49 Fe₂O₃ berechnet:

31,49 : 18,69 : 76,42

während im Granat das Verhältniss herrscht:

31,49 : 32,50 : 35,37

Gehen wir also von der gewiss zulässigen Voraussetzung aus, dass alles Eisen der Hornblende in den Granat übergeht, so sehen wir, dass bei einer solchen etwaigen Umwandlung noch fast das Doppelte an Kalk hinzukommen und über die Hälfte der Kieselsäure ausgeschieden werden müsste. Da aber der andere Bestandtheil des Diorits, der Oligoklas, nur sehr wenig Kalk enthält, so kann offenbar niemals bei der Metamorphose dieses Gesteines in Granat Kalk abgeschieden werden, womit die zweite Frage *Bischof's* bestimmt verneint ist.¹⁷⁾ Vielmehr muss in diesem Falle grade noch eine anderweitige Quelle des Kalkes gegenwärtig sein! Und wie trefflich finden wir diese Bedingung an unserem Orte erfüllt. „An seiner (nämlich des Diorites) Grenze mit Kalkstein scheint sich besonders der Granatfels gebildet zu haben“ ist die Beobachtung *Rose's*, welche ersichtlich keine Einbusse dadurch erleidet, dass er „auch ohne sichtbare Verbindung mit dem Kalke“ vorkommt. Wie aber dieser eine Umstand in der thatsächlichen Wahrnehmung begründet ist, so gibt uns das „häufige“ Vorkommen kleiner Quarz-Adern, welche den Granatfels durchsetzen, den natürlichen Beleg zu der theoretischen Nothwendigkeit einer Ausscheidung von Kiesel-

¹⁷⁾ Die Möglichkeit einer Bildung körnigen Kalkes durch Zersetzung des Diorites überhaupt ist natürlich damit nicht geleugnet.

säure bei der Metamorphose, und es kann demnach die erste Frage *Bischof's* auf das Entschiedenste bejaht werden.

Wenn nun endlich *Bischof* aus der Gesamtbetrachtung unseres Erzlagers und zumal aus der Thatsache „dass die Kupfererze sich am häufigsten an der Grenze zwischen Kalkstein und Granatfels finden“ die Vermuthung entnimmt, „dass bei der Umwandlung der Hornblende in Granat das Kupfer ausgeschieden wurde“, so haben wir das Zeugniß eines sicherlich gewichtigen Mannes für unsere Theorie errungen; denn ein Blick auf obige Analysen zeigt uns, dass, wenn bei dieser Umwandlung eine Reduktionswirkung hervorgerufen werden konnte, dies einzig und allein durch die Oxydation des Eisenoxyduls der Hornblende zu dem Eisenoxyd des Granats möglich war. Da aber jene Metamorphose unzweifelhaft ist, so gehört auch diese Wirkung zu den Sicherheiten!

Wandern wir in unserer Rundschau der russischen Erzlagertstätten weiter ostwärts, so gelangen wir in das *Altai-Gebirge*, welches nun vor Allen durch seinen Silber-Reichthum bekannt ist. Nach den älteren und neueren Berichten, die uns über dasselbe geliefert worden, ¹⁸⁾ tritt das Kupfer in seinem metallischen Vorkommen hier sehr zurück und auch das Silber findet sich meist in einem geschwefelten und mit Bleiglanz verbundenen Zustande oder in einem bleiigen Ocher auf Klüften des Gesteins. Das Eisenoxyd wird dem geringen Zersetzungsgrade dieser Erzlager entsprechend nur in verhältnissmässig kleinen Mengen, zumeist als Ocher, seltner als Glaskopf (Brauneisenstein) angetroffen. Ausgezeichnet aber sind die Altai'schen Gruben ihrer geognostischen Erscheinungen wegen, da sie fast ausschliesslich Hornstein und Schwerspath (Baryt) als Gangmasse und Muttergestein führen, während Thonschiefer, Diorit- und Porphyr-artige Massengesteine diese letzteren begrenzen. Kalkstein wie Kalkspath treten meist erst in grösserer Entfernung derselben auf, und es möchte daher wohl fraglich sein, ob die vielen Stufen gediegenen Kupfers in Kalkstein, die man in Mineraliensammlungen mit der Angabe „aus Sibirien“ antrifft, in der That aus dem Altai herkommen. Bei einem solchen Exemplar aus der Sammlung des hiesigen Museums geht ein schmaler Streif weissen grobkrySTALLINISCHEN Kalkspaths durch einen kleinkrySTALLINISCHEN,

¹⁸⁾ Vgl. ausser Hermann's und Rose's Werken auch verschiedene Aufsätze in Leonhard und Brönn, Jahrb. für Min. und G. v. Helmersen in Cotta's Gangstudien, Bd. II. S. 470.

braunen Kalkstein, welcher ziemlich viel Eisenoxyd und etwas Kieselerde enthält. Das Gediagen-Kupfer ragt in den bekannten ästigen Formen *nur* aus ersterem hervor, ist also auffallender Weise grade von dem Eisenschüssigen Gestein getrennt. Noch merkwürdiger ist in dieser Beziehung eine im Besitz meines Vaters befindliche Stufe, welche nach der Etiquette von *Schlängenberg* im Altai herrührt. In einem sehr dichten, dunkelgrauen Kalkstein, der von einer grobkrySTALLINISCHEN, olivenfarbigen Varietät desselben vielfach durchdrungen ist, ruht in, wie es scheint, zusammenhängenden kleinen Drusen eine Menge Kupfer, welches überall hervorragt. Auf der einen Seite ist die dichte Masse von sehr späthigem Kalkspath, rein weisser Farbe, scharf begrenzt, und dieser wiederum scheidet sich scharf von einem granatbraunen, kleinspäthigen Kalkspathe ab. In den beiden letzteren ist keine Spur metallischen Kupfers wahrzunehmen. Während der braune Kalkspath bei der Analyse einen beträchtlichen Gehalt an beigemengtem Eisenoxyd neben etwas Kieselerde zeigt, findet man grade in dem grauen fast *nur* Eisenoxydul und ausserdem einen geringen in Salzsäure unlöslichen, schwarzen krySTALLINISCHEN Rückstand, welcher nachweisbar aus Schwefelkupfer besteht. Diese der Theorie nicht gerade günstigen Thatsachen glaube ich dennoch mit der bereits einmal (S. 87) erwähnten Annahme erklären zu müssen, dass das Kupfer erst später von jenem Kalkstein umhüllt wurde, welcher bei seinem vielleicht durch organische Substanzen bewirkten Schwefel-Gehalt einen Theil des Metalles wiederum in die Schwefelverbindung überführte und zugleich das früher vorhandene Eisenoxyd zu Eisenoxydul reducirte. Das zerfressene Aussehen des Kupfers und der oft gänzliche Mangel desselben in den gleich gestalteten früher offenbar ausgefüllten Hohlräumen möchten wohl für eine solche spätere Wirkung sprechen. Bei den so überaus mannichfaltigen Einwirkungen, denen die Metalle noch nach ihrer Bildung ausgesetzt gewesen, darf überhaupt ein einzelnes Handstück aus so wenig bekannten Fundstätten nur höchst vorsichtig beurtheilt werden, und überdies sehen wir beide Male die Gegenwart des Eisenoxyds in einer verschwindenden Nähe des Metalles nachgewiesen. Eine Stufe aus den *Loktewsk'schen* Gruben bei *Kolywan* zeigt der Hauptmasse nach Rothkupfererz, aus welchem hie und da Gediagen-Kupfer herausragt, in einem dichten kalkigen Sandstein eingeschlossen. Letzterer enthält nicht nur viel Eisenoxyd, sondern ist auch von Schnüren freien Eisenoxydhydrats durchzogen. Auch hier tritt

weisser krystallisirter Kalkspath, stellenweise von strahligem Malachit bedeckt, meist in unmittelbarer Verwachsung mit dem Rothkupfererz auf; aber dennoch wird auch dieses Stück kein wesentliches Bedenken gegen die Theorie erregen können, welches nicht durch den weiteren Verlauf der Untersuchungen ganz und gar gehoben würde.

Die Kupferlagerstätten des Lake Superior.

Durch die Massenhaftigkeit und das fast ausschliessliche Auftreten des *gediegenen* Metalles sowohl als auch durch die Eigenthümlichkeit ihrer Lagerung im Erdboden und durch die Mannigfaltigkeit und den Charakter ihrer paragenetischen Mineralien stehen bekanntlich diese weltberühmten Minen einzig in ihrer Art da. Seit lange bekannt und unzweifelhaft schon durch die Indianer seit alten Zeiten nach Maassgabe ihrer Hülfsmittel ausgebeutet, sind sie doch erst in den vierziger Jahren dieses Jahrhunderts so zu sagen zum zweiten Male entdeckt und der technischen wie wissenschaftlichen Welt erschlossen worden. Mit einem ihrem Werth entsprechenden Eifer ist seit dieser Zeit von den Gelehrten aller Länder an ihrer Beschreibung und Erklärung gearbeitet und auf diese Weise eine eigne Literatur über sie von so gewaltigem Umfange erwachsen, dass es ebenso unmöglich wie überflüssig erscheinen könnte, auf diesen Blättern in gedrängtester Kürze das Wesentlichste wiederzugeben.¹⁹⁾ Die fast unüberwindliche Schwierigkeit zwar zugestanden, möchte ich doch die Berechtigung einer abermaligen Untersuchung von neuen Gesichtspunkten aus anerkennen, da es sich aus dem Folgenden alsbald ergeben wird, dass unser Verständniss dieser gewaltigen Erzablagerungen weit hinter unserer Kenntniss derselben zurückgeblieben ist. Und wenn ich sogar selbst unternehme, ihnen eine befriedigende, die Erscheinungen im Allgemeinen wie im Einzelnen gleich umfassende Erklärung zu geben, so bin ich mir doch ebenso bewusst, nur einen Versuch zu

¹⁹⁾ Um hievon einen deutlichen Beweis zu liefern, füge ich hier die von mir benutzten und durchgesehenen Werke, Abhandlungen und Notizen bei, aus welchen die folgenden Beobachtungen und Schilderungen entlehnt wurden. Es genügt zu versichern, dass damit noch nicht die Hälfte der wirklich vorhandenen Literatur zu meiner Einsicht gelangte; aber bei den zum Theil gradezu falschen Ansichten, denen man begegnet, wird auch dieser fragmentarische Quellennachweis Manchem der Leser erwünscht sein.

bieten, dessen Erfolg erst von dem Urtheile erfahrener Forscher abhängen wird.

Fast alle überhaupt nur möglichen Theorien haben an diesen Erzlagern des Lake Superior ihr Spiel getrieben und ihre Stärke oder Schwäche erprobt. Die einfachste derselben, die *plutonische*, hat in *Agassiz* ihren ersten Vertreter gefunden, welcher gerade in den mit wachsender Entfernung vom Durchbruchs-Centrum der Kupfermassen (*Keweenaw point*) zunehmenden Veränderungen des gediegenen Metalles eine wesentliche Stütze für jene sieht. Allein

Selbstständige Werke:

L. Agassiz, *Lake Superior: its physical character, vegetation and animals*. Boston 1850 (enthält allgemeine Schilderung, einen Abschnitt über „erratic phenomena“ und eine kurze Betrachtung über „geological relations of the various copper deposits“); **J. W. Foster and J. D. Whitney**, *Report on the geology of the Lake Superior land district*. Part. I: Copper lands. Part. II: the Iron region. Wash. 1851. 2 Bde. mit mehreren Karten. (Das Hauptwerk über die südl. Küste des Lake Sup.); **Fr. C. L. Koch**, *die Mineral-Gegenden d. Ver. St. Nord-Amerika's etc.* Gött. 1851 (für Auswanderer; die Abhandlg. dess. Verf. ist weit ausführlicher); **Geological Survey of Canada**. *Report of progress from its commencement to 1863*. Officers: **W. E. Logan, A. Murray, T. St. Hunt, E. Billings**. Montreal. 1863 (besonders für die Nordküste des Sees). Einzelne Abhandlungen in Zeitschriften:

H. R. Schoolcraft in *Sillim. Amer. Journ.* III. S. 202 und in *Pogg. Ann.* (1822) LXX. S. 337 (die älteste ausführliche Mittheilung); **D. Ruggles** in *Sillim. Amer. Journ.* (1845) XLIX. S. 64 (bes. über das Kupferoxyd); **C. T. Jackson**, *Ibid.* S. 81 (Vork. von Kupfer und Silber); Derselbe, *Ibid.* (1850) [2] X. S. 65 (Specialbeschr. v. *Keweenaw Point*); **L. Agassiz**, *Ibid.* S. 83 (Erratic phenomena); **Fr. C. L. Koch** in *Studien d. Gött. Ver. bergm. Freunde*, herausg. v. **J. F. L. Hausmann** (1854) Bd. VI. S. 1—243. (Ausführliche allgem. Schilderung); **L. Posselt** in *Leonh. u. Bronn, N. Jahrb.* 1856. S. 4; **O. Dieffenbach**, *Ibid.* S. 385; **Albr. Müller** in *Verhandl. d. naturf. Ges. in Basel*, 1856. S. 411 (mit eingehenderen genetischen Betrachtungen); **J. D. Whitney** in *Sillim. Amer. Journ.* (1859) [2] XXVIII. S. 8 (Verzeichniss von Mineralien).

Gelegentliche Erwähnung und kleinere Mittheilungen finden sich in:

Silliman Amer. Journ. (1847) [2] IV. S. 115 (**F. Shepherd**); *Cotta, Gangstudien* (1850) I. 348 (**E. de Beaumont**); *Sillim. Am. J.* (1851) XI. S. 402 (**C. T. Jackson**); *Zeitschr. d. Deutsch. Geol. Ges. Berlin* (1852) IV. S. 3 u. 9 und (1854) VI. S. 11 (**Tamnaud**); **W. Sartorius v. Waltershausen**, *Vulk. Gesteine*. Gött. 1853. S. 351; **K. v. Fritsch**, *Mitwirk. electr. Ströme*. Inaug. Diss. Gött. 1862. S. 32 u. 36.

Ausserdem in **G. Bischof**, *Lehrb. II*, 1886 (*Dioplas*), u. vielen a. St.; **E. Söchtig**, *Einschlüsse v. Mineralien*, *Freiberg* 1860 und in **A. Kenngott**, *Uebers. d. Res. mineral. Forsch. in verschiedenen Jahrgängen*.

schon *Jackson* entscheidet sich mit weit weniger Sicherheit für dieselbe, indem er die Gegen Gründe wohl anerkennt, aber auch allen übrigen Anschauungen nach seiner Meinung gleich gewichtige entgegenstellt. *Ruggles* hatte bereits früher die „volcanic or igneous action“ dahin gemildert, dass er die Hülfe des Wassers bei der Erzbildung hinzuzog („under the pressure of incumbent waters“); und *Sartorius v. Waltershausen* bezweifelt schon nicht mehr die wässrige Bildung des Gediegen-Kupfer sondern hält nur hinsichtlich des dafür erforderlichen Materiales die ursprüngliche Gegenwart von Chlorkupfer als *Sublimationsprodukt* aufrecht. Mehr und mehr hat allmählig die Ueberzeugung eines wässrigen Bildungsprocesses an Boden gewonnen, und es möchte heut zu Tage kaum noch einen Andersgläubigen geben. So wenig aber damit die eben berührte Frage des ursprünglichen Materiales beantwortet ist, ebenso unerledigt ist die Frage nach dem näheren Vorgange jenes Processes geblieben. Indem man Erstere unverdienter Weise fortwährend ausser Acht liess, mussten auch die Bestrebungen, für Letztere eine Antwort zu finden, mehr oder weniger erfolglose sein. *Foster* und *Whitney* entscheiden sich für eine elektrolytische Ausscheidung der Metalle aus den fraglichen Lösungen, während *Fritsch* eine solche nur für das Silber anzunehmen wagt, da „sonst etwa wirksam gewesene Elektromotoren noch nicht aufgefunden“ sind. *Albr. Müller* und *L. Posselt* halten diese Entstehung für die wahrscheinlichste, aber mit Recht beschränkt der Erstgenannte dieselbe auf „einzelne günstige Oertlichkeiten“ innerhalb der Gangspalten. *Jackson* theilt im Wesentlichen dieselben Bedenken gegen eine galvanische Bildung, wie ich sie früher (S. 6) kurz aussprach.²⁰⁾ Einer wahren Erklärung viel näher kommen im Allgemeinen, wie mir scheint, diejenigen Theorien, welche die Wirkung einer bestimmten reducirenden Substanz aufstellen. Allein dass bei den Erzlagern des Lake Superior am allerwenigsten eine Reduction durch organische Substanzen denkbar ist, wie sie *Müller* für möglich hält und wie sie in dem *Geological Survey of Canada* wenigstens angedeutet wird, ist von vielen Seiten mit triftigsten Gründen nachgewiesen worden. Anders aber verhält es sich mit der einen unter dieser Menge von Ansichten, welche klar und

²⁰⁾ Mit Recht weist auch *Jackson* darauf hin, dass das porphyrtartige Vorkommen des Silbers im Kupfer selbst einer galvanischen Bildung des ersteren widerspricht.

deutlich ausgesprochen zu haben *Albr. Müller* das Verdienst sich erworben hat. Es ist die *Eisenoxydul*-Theorie, der auch ich, nicht mehr nur vermuthungsweise wie *Müller*, sondern mit den augenscheinlichen experimentellen und geognostischen Beweisen zur Seite, die ausschliessliche Thätigkeit auch an diesen Fundstätten zusprechen zu können hoffe.

Zu diesem Zwecke bedarf es im Wesentlichen eines Nachweises dreier Thatsachen: 1) der ursprünglichen Existenz des reducirenden Eisenoxyduls, 2) der Gegenwart des secundär gebildeten Eisenoxyds und 3) der mehr oder minder gleichzeitigen Entstehung aller in den *Minen* beobachteten Zersetzungsprodukte; denn auf diese drei Punkte haben sich die laut gewordenen Einwürfe gegen unsere Theorie berufen. Und um bei der zu dieser Beweisführung nöthigen Kenntniss der Lagerstätten nicht zu sehr in Detailbetrachtungen zu verfallen, was bei dem Umfange des vorhandenen geognostischen Materiales leicht möglich wäre, werde ich mich auf eine kurze Schilderung der eigentlichen Nebengesteine einerseits und der Erze, Gangarten und paragenetischen Mineralien andererseits beschränken, wobei ich hinsichtlich letzterer hauptsächlich den Angaben *Foster's* und *Whitney's* in deren „Report“ und dem Nachtrage hiezu von *Whitney* in *Sillim. Amer. J.* folge. Es muss der eignen Einsicht des Lesers in die Literatur überlassen bleiben, zu dem Gesagten die Belege zu finden.

Die Gestalt des mächtigen Sees, der unser Interesse in so hohem Grade auf sich gezogen hat, ähnelt im Grossen und Ganzen einem Kreisabschnitt, so dass man nur eine Nordküste (d. i. die Kreisperipherie) und eine Südküste (d. i. die Sehne) zu unterscheiden hat. Während nun die geologische Structur der ganzen Nordküste und des westlichen Theiles der Südküste im Allgemeinen übereinstimmt, trennt sich von ihnen das östliche Drittel der letzteren vollkommen ab; denn während dort die Eruptiv-Gesteine in gewaltigen Massen den älteren *Silur-Sandstein* und die *Schiefer-Gesteine* durchbrochen haben, lagern sich hier auf den Sandstein die jüngeren *Kalk-Schichten* der *Silur- und Devon-Formation*. Aber auch zwischen den beiden andern Dritttheilen der Südküste offenbaren sich nicht weniger Verschiedenheiten als zwischen beiden Küsten überhaupt. Der mittlere kleinste Theil der Südküste ist durch das vorwiegende Auftreten der azoischen Schiefer und des *Granits* deutlich von dem westlichen Dritttheil abgegrenzt, in welchem vorzüglich auf dessen Ausläufer, der Halbinsel

„*Keweenaw point*“, ²¹⁾ der *Sandstein*, die mit dem Gesamtnamen *Trapp* zu bezeichnenden *Eruptiv-Massen* und die metamorphen *Conglomerate* herrschend sind. Die Nordküste endlich charakterisirt sich durch eine grössere Einheit der Structur im Ganzen, durch ein ziemlich gleichmässiges Auftreten des Granits, der Trapp-Gebilde und der geschichteten Schiefer, so wie endlich durch das nur sporadische Vorhandensein des Sandsteins. Das Vorkommen der Erze entspricht, wie bekannt, den hier angedeuteten Unterschieden des geologischen Baus, und was zunächst die für unsere Betrachtungen vorwiegend bedeutungsvollen Lagerstätten des *Gediegen-Kupfer* anbetrifft, so weiss man, dass dieselben einzig und allein dem westlichen Drittel der Südküste und der an der Nordküste unter gleichem Längengrad belegenen Insel *Isle Royale* angehören. Von diesen so überaus werthvollen Kupferdistrikten unterscheidet man im Ganzen vier: 1) *Keweenaw point*, 2) *Ontonagon Region*, ²²⁾ 3) *Porcupine Mountains*, 4) *Isle Royale*, die zwar im Einzelnen wiederum besondere Eigenthümlichkeiten aufweisen, auf deren Schilderung einzugehen aber nicht hieher gehört.

Die Gesteinsmassen, in denen sich das Kupfer an diesen Lokalitäten findet, bestehen also aus *Sandstein*, *Conglomerat* und *Trapp-Gebilden*. Der *Sandstein* weicht wenig von demjenigen anderer Fundorte ab; er ist körnig, mehr oder weniger rothbraun gefärbt, namentlich in den unteren Lagen, und umschliesst kleine Massen reinweissen Quarzes und gefleckten Schiefers oder Thons. Das *Conglomerat*, überall an den Contactflächen der eruptiven Trapp-Gesteine mit dem Sandstein in schmalen Säumen auftretend, stellt sich schon durch seine Bestandtheile als ein offenbar metamorphisches Produkt dieser beiden Massen dar. Es wird aus abgerundeten Bruchstücken des Trapps und zwar meist des Trapp-Mandelsteins und aus eben solchen Massen eines Quarzfelses gebildet, welche durch einen „dunkelrothen *Eisensand*“ cementirt sind. An der unmittelbaren Contactfläche mit dem Trapp überwiegt der Quarz-Bestandtheil und gibt dem Sandstein einen muschligen Bruch.

²¹⁾ Diesem Namen ist es unglücklich ergangen. Statt der obigen, richtigen, ursprünglich aus Kewewaiwona (vom Indianischen Kiwiwainoning) zusammengezogenen Schreibweise findet man: Keewenaw, Kewenah, Kawena, Kewaiwenon, Keewaywona, u. s. w., welches also Alles das Gleiche bedeutet. Druckfehler sind Kneweenaw (Müller) und Reweenaw (Dieffenbach).

²²⁾ Wird auch als „District between Portage Lake and the Montreal river“ bezeichnet.

Der *Trapp*, das eigentliche Eruptiv-Gestein, zeigt die mannichfaltigsten Abänderungen. Im Allgemeinen besteht die dichte, dunkle Masse aus einem innigen Gemenge von Hornblende (oder Augit?) und Feldspath (Labrador), in welchem auch Magneteisen und Chlorit häufig wahrzunehmen sind. Wird er porös und reich an Blasenräumen, wie namentlich in der Nähe des Kupfers, so heisst er *Trapp-Mandelstein*; überwiegt die Hornblende in der dichten, krystallinischen Masse, so wird er zu *Grünstein*; gewinnt er eine säulenförmige Absonderung, wie besonders auf Isle Royale und Presqu'isle, so nennt man ihn *Basalt*; und das Hervortreten einzelner Krystalle der Hornblende oder des Feldspaths machen ihn zum *Trapp-Porphyr*. Die für unsere Betrachtungen übrigens gleichgültigen Unsicherheiten in diesen Angaben haben die verschiedenen Forscher zu den abweichenden Benennungen veranlasst, denen wir begegnen. Die Analysen von *Foster* und *Whitney* stellen ihn, ihrer Meinung nach, den Trapp-Gesteinen (Dolerit) der Faroeer sehr nahe. Für uns ist es lediglich von Wichtigkeit, dass sie sämtlich bedeutende Mengen von Eisenoxydul enthalten, die nach den Zahlen jener Analysen ca. 13 % betragen. Während freier *Quarz* im Allgemeinen selten in der Masse sichtbar wird, trifft man denselben häufig und in massiger Absonderung, sobald der augitische Bestandtheil in *Epidot* übergegangen ist. Solche Umwandlungsmassen erreichen zumal auf Isle Royale und im Ontonagon-Gebiet einen derartigen Umfang, dass sie als *Epidotfels* bezeichnet werden können, und sie sind, was später besonders betont werden wird, vorzüglich mit der Gegenwart des metallischen Kupfers verbunden.

Von gewisser Bedeutung sind endlich noch die grösseren Ausscheidungen von *Chlorit*-Massen, die an der südlichen Contactfläche des Trapps auf Keweenaw point in einem langen Saume aufgedeckt wurden, und die einzelnstehende Erhebung eines *dolomitischen Kalksteins* im Osten der Ontonagon-Region, weil wir an beide Beobachtungen später einige Betrachtungen zu knüpfen haben.

Innerhalb oder an der Grenze dieser Gesteine ruhen nun die mächtigen Kupferminen nebst den dieselben begleitenden Gangarten. Die grosse Zahl der hierüber vorliegenden Wahrnehmungen fasse ich, wie angedeutet, aphoristisch in folgender alphabetischer Aufzählung zusammen.

Erze.

Bleiglanz bei Presqu'isle und in einzelnen Trapp-Erhebungen der östlichen Kupfer-Region, zusammen mit Eisenkies und Kupferkies. — Der *Eisenkies* „in feinen Partikeln sehr zahlreich in den Hornblendeschiefern.“ — *Eisenoxyde*. Im freien Zustande und in grösseren Ansammlungen innerhalb der Kupfer-Region selten, gemengt dagegen sehr häufig in Sandsteinen, Conglomeraten und den Thonen. Gebunden noch häufiger, wenn auch in zum Theil geringen Verhältnissmengen, in allen secundären Mineralien. Als *Magneteisen* allen Trapp-Gesteinen beigemengt; mit Labrador zusammen bildet es porphyrtartige Lager im Trapp von Isle Royale. — *Eisenspath* als *Sphärosiderit* in Blasenräumen des Grünsteins von Keweenaw point. — *Kupfer* in ausserordentlich reicher Menge und in den mannichfachsten Formen, von den zartesten Blättchen bis zu mehrere Zoll dicken Platten, von feiner netzförmig-krystallinischer Anhäufung bis zu den bekannten ungeheuren Klumpen von vielen tausend Pfund Gewicht. Eingeschlossen in fast allen secundären Bildungsprodukten, von *Whitney* einmal pseudomorph nach Kalkspath beobachtet. Die durch ihre Schönheit bekannten Krystalle von den *Minen Copper Falls, Cliff, Phoenix und Eagle Harbour* auf Keweenaw point sollen nach der neueren Mittheilung desselben Forschers fast immer nur Nachbildungen durch „Juxtaposition“ mit den Krystallflächen anderer Substanzen und zwar meist des Kalkspaths sein. — *Kupferoxydul* (*Rothkupfererz*) ist im Ganzen nur wenig und in geringen Massen beobachtet, am besten auf dem Kupferoxyd-Gang zu *Copper Harbour* (Keweenaw point) in Krystallen auf Gediengen-Kupfer. Ausserdem besitzen zahlreiche Gangmineralien eine durch Kupferoxydul hervorgerufene rothe Farbe. — *Kupferoxyd* auf dem eben erwähnten Gange zu *Copper Harbour* mit blauem Kieselkupfer. Diese, auch *Melakonit* benannte, Substanz ist bis jetzt an keinem andern Orte in solcher Menge gefunden worden, und ihr Vorkommen in hexaëdrischen Krystallen hat zu einer Diskussion Veranlassung gegeben. Die Meisten betrachten dieselben als Pseudomorphosen nach Kupferoxydul. Der Tenorit vom Vesuv krystallisirt bekanntlich hexagonal. — *Kupferoxyd-Carbonate* (*Malachit* und *Lasur*) sind nur in sehr geringen unansehnlichen Mengen vorgekommen. — *Kupfer-Phosphat* bildet hie und da einen dünnen Ueberzug auf dem Kupferoxyd zu *Copper Harbour*. — *Kupferoxyd-Silicat* (*Chrysokolla*) von blaugrüner bis himmelblauer Farbe findet sich mit dem Kupferoxyd und in der Nähe desselben, meist

mit Eisenschüssigem Thon gemengt. Das behauptete Vorkommen von *Diopas* ist zweifelhaft. Auch in stalaktitischen Bildungen und bisweilen die *Analcim*-Krystalle bedeckend in der Copper Falls Grube. — *Kupferglanz*, *Kupferkies*, *Buntkupfererz* etc. im Allgemeinen selten innerhalb der Kupferdistrikte, nur an einigen Stellen in geringer Menge. *Dieffenbach* beobachtete an mehreren Orten, dass „in dem Sedimentär-Gebirge die Kupfer-Sulfurete vorherrschend waren.“ In den Gruben der „Suffolk and Mendenhall companies“ und der „New-York and Michigan company“ (Ontonagon region) und bei Agate Harbour (Keweenaw point) fand man Schwefelkupfer (8 bis 10 %) als färbenden Bestandtheil von Baryt im Conglomerat. An dem südlichen Abhang des Trapp-Gebietes auf Keweenaw point sind die kiesigen Kupfererze vorherrschend und besonders in der Grube „Lac la Belle“ gefunden worden. Sie sind daselbst in einem von Trapp und Sandstein eingeschlossenen, aus Chlorit und Labrador bestehenden eigenthümlichen Gestein zerstreut enthalten, in welchem auch Magnet Eisen öfters in grösseren Anhäufungen auftritt. Die nahe liegende „Bohemian mine“ führt ebenfalls Sulfurete in einem ähnlichen Gestein. In dem Distrikt der Porcupine Mountains sind stellenweise Spuren von Kupferglanz wahrgenommen. Weiter östlich, auf dem eigentlich nicht mehr unserem Gebiet angehörigen Vorgebirge Presqu'isle und in dessen Nähe sind mehrfach kiesige Erze des Kupfers, Bleies und Eisens aufgefunden und auch versuchsweise abgebaut worden. — *Fahlerz* (arsenical copper pyrites) traf man auf der „Medora Mine“ (Keweenaw point). Einfache Kupfer-Arsen-Verbindungen (*Whitneyit*, *Algodonit*, *Domeykit*) vom Lake Superior (Isle Royale) hat *Genth* analysirt.²³⁾ — *Manganoxyside* (*Manganit*) am „Manganese lake“ bei Copper Harbour (Keweenaw point), Kieselerdehaltig mit Kalkspath gemengt, im Conglomerat. Auch auf Presqu'isle etc.; überall aber in geringen Mengen. — *Silber*. Wie bekannt ein häufiger Begleiter des Kupfers unserer Lagerstätten, oft demselben porphyrartig eingelagert, nur einmal von *Whitney* in Hexaëdern krystallisirt beobachtet. Es ist fast immer von Kalkspath, Quarz und einem grünen Hydro-Silicat von Thonerde und Eisenoxydul begleitet. — *Titan-eisen*-Sand findet sich in dem Ufersand des Sees. —

²³⁾ Liebig und Kopp, Jahresb. 1862. S. 708.

Gangarten und Mineralien.

Analcim an vielen Orten theils rein, theils von Kupfer durchwachsen oder von Kupferoxydul, Kupfercarbonat oder Silicat gefärbt. — *Apophyllit*. In grosser Menge in unmittelbarer Begleitung des Metalles. *Koch* beschreibt folgende Stufe von Todd's Harbour (Isle Royale): „Quarzkryrstalle sind mit einer etwa eine Linie dicken Schicht strahligen Prehnit's mit höchst fein drusiger Oberfläche (Kryrstallspitzen) überzogen und auf diesem liegen einzelne kleine, aber prachtvolle Apophyllit- und Kupfer-Kryrstalle. — *Baryt*. In ziemlich beträchtlicher Menge auf Mendenhall mine (Ontonagon region), Agate Harbour (Keweenaw point) und auf Isle Royale. — *Chlorastrolith*, ein 6 % Fe_2O_3 haltender Zeolith, der als wasserhaltiger Epidot betrachtet werden kann, von Isle Royale. — *Chlorit*. Sehr häufig in dem Trapp, entweder fein eingesprengt oder in Blasenräumen; gewöhnlich umkleidet er die Kalkspath-Mandeln. Ein constantes Gestein auf den Gängen, so besonders mit Quarz in der Ontonagon region, in grossen Massen zwischen dem Sandstein und dem Trapp auf der Südseite der Erhebung von Keweenaw point und in den Porcupine Mountains. Auf der Mine der „Union company“ ein Lager zwischen Trapp und Sandstein bildend enthält er Kalkspath-Mandeln, an deren Oberfläche sich hauptsächlich das Kupfer zeigte, welches auch sonst in feinen Blechen die Masse durchdrang. — *Datolith*. In sehr beträchtlichen Mengen besonders auf Keweenaw point und Isle Royale; in kleinen Absonderungen in Ontonagon region. Er bildet oft die einzige Gangart, hauptsächlich von Epidot, bisweilen von Kalkspath begleitet, und ist häufig durch Kupferoxydul röthlich gefärbt. — *Epidot*. Einer der gewöhnlichsten Begleiter des Kupfers auf fast allen Gängen besonders von Keweenaw point, Isle Royale und Ontonagon region, mit Quarz, Prehnit und Chlorit-Gestein. An den letzten beiden Orten oft das Muttergestein des Metalles, oder die Ausfüllung von Blasenräumen im Mandelstein oder endlich selbstständige Gebirgsmassen bildend. (Epidotfels mit Kieselerde). Er färbt bisweilen den Quarz. — *Feldspath (Orthoklas)* in sehr kleinen Kryrstallen in innigster Verknüpfung mit den Zeolithen (besonders Analcim) aller Gruben von Keweenaw point und Ontonagon region, und begleitet von Kalkspath, Quarz, Epidot, Kupfer und bisweilen einem Magnesia-Silicat. Er besitzt häufig eine glänzend rothe Farbe und ist nicht selten dem Quarz aufgewachsen. — *Labrador*, wie erwähnt, ein Hauptgemengtheil des Trapp, welches z. B. auf Isle Royale

in deutlichen Krystallen hervortritt (Porphyr). — *Kalkspath*. Mit Quarz, Prehnit und Epidot das Hauptgangmineral in allen Districten. Häufig von Kupfer durchwachsen und erfüllt, so wie dasselbe bedeckend. Bei Agate Harbour (Keweenaw point) wie Baryt von Schwefelkupfer gefärbt. Auch neben dem Kupferoxyd zu Copper Harbour. — *Laumontit*, sehr häufig in Blasenräumen des Trapp, besonders in der Nähe des Contactes von Sandstein und Conglomerat, und in den Metallgängen als Saalbänder, wo es dann oft von Kupfer durchwachsen ist. In den Porcupine Mountains ist er ein vorzüglich umfangreicher Einschluss im Trapp-Gestein, und auf Isle Royale erscheint er in dünnen Lagen zwischen den verschiedenartigen Massen desselben. *Lewinstein* ²⁴⁾ fand in verändertem Laumontit (braunroth und grün) 1,19—2,55 Fe_2O_3 . — *Leonhardit*, ein dem vorigen ähnliches Mineral, kam bis jetzt nur auf „Copper falls mine“ (Keweenaw point) vor. — *Mesotyp* ebendasselbst mit Analcim dem Kupfer aufgewachsen. — *Pectolith* in sphäroidischen Absonderungen auf Isle Royale. Enthält 6—11 % Fe_2O_3 und 5—9 % HO . — *Prehnit*. Das allgemeinst verbreitete Gangmineral aus der Gruppe der Zeolithe, in mannichfaltiger Weise von Kupfer und Silber durchdrungen und begleitet, oft von Kupferoxydul roth gefärbt. Die Analyse in *Foster's* und *Whitney's* Report I, 107 gibt nur Spuren von Eisen an; die Prehnite anderer Fundorte enthalten aber nach *Rammelsberg* bis zu 7 % an Eisenoxyd. Am Strande von Isle Royale findet man häufig Gerölle dieses Mineralen mit Kupfer und Silber. — *Quarz* als *Bergkrystall* und als *Achat*, *Jaspis etc.* sehr häufig; ersterer, eine Hauptgangart aller Gruben, enthält auch Kupfer eingeschlossen. *Achat* findet man am Strande von Keweenaw point und Isle Royale; *Jaspis* (Hornstein) ist am verbreitetsten und bildet z. B. in den Porcupine Mountains förmliche Gebirgsmassen. — *Wollastonit* von etwas ungewöhnlichem Charakter hat man in der „Cliff Mine“ (Keweenaw point) und bei „Scovill's point“ (Isle Royale) gefunden. Die Analyse weist trotz der fleischrothen Farbe des Minerals kein Eisenoxyd, dagegen 3 % Wasser nach. —

Mit dieser übersichtlichen Kenntniss der geognostischen und mineralogischen Beschaffenheit unseres Kupfer-Gebietes uns begnügend, treten wir nun an die Untersuchung der oben hervorgehobenen

²⁴⁾ Rammelsberg, Mineralch. S. 997.

drei Punkte heran, welche uns die Entscheidung für oder gegen unsere Theorie bringen sollen.

Was zuvörderst die *Gegenwart des zur Reduction nothwendigen Eisenoxyduls* betrifft, so würde der beträchtliche Gehalt der Eruptivmassen (Trapp) an dieser Basis uns eines jeden ferneren Beweises überheben, nachdem schon *Albr. Müller* auf denselben mit Recht hingewiesen hat. Allein es wäre dabei eine stillschweigende Voraussetzung gemacht, welche nicht ohne Weiteres zugegeben werden kann und in doppelter Beziehung von Wichtigkeit ist. Eine stattgehabte Reduction verlangt einen primär vorhandenen reducirbaren Körper, und indem man bisher an unseren Lagerstätten einen solchen nirgends aufzufinden vermochte, so glaubte man den triftigsten Einwand aufstellen zu können. Wir wissen nach unseren früheren Betrachtungen bereits, dass die Frage hinsichtlich des Eisenoxyduls auf das Einfachste und Ueberzeugendste mit derjenigen nach dem ursprünglichen Materiale verknüpft wird, sobald durch thatsächliche Beobachtungen der Nachweis primär vorhandener kiesiger Kupfererze möglich ist. Ein solcher bleibt demnach auch hier zu führen. Die obige Uebersicht widerlegt zwar sofort die wiederholten Behauptungen, dass an eine Präexistenz kiesiger Kupfererze auf unseren Lagerstätten gar nicht zu denken sei, indem wir dieselben mehrfach und in grösseren Mengen beobachtet sehen und auch durch das Vorhandensein von Sulfaten (Baryt) neben dem Metall auf die Gegenwart Schwefelsaurer Lösungen hingeführt werden; allein die Verhältnissmengen zwischen ersteren und dem Metalle möchten dennoch manches Bedenken gegen die unmittelbare Beziehung beider rege erhalten. Vergegenwärtigt man sich aber die schon mehrfach hervorgehobene Erscheinung, dass ein geringer Gehalt der oberen Teufen an kiesigen Erzen fast immer auf ein weit mächtigeres Vorkommen derselben in den unteren Teufen hindeutet, berücksichtigt man, dass die Minen des Lake Superior bis jetzt noch in verhältnissmässig geringe Tiefe verfolgt worden sind, und endlich dass die aus der Zersetzung der Kiese mit dem Nebengestein resultirenden Sulfate zum überwiegenden Theile leicht lösliche (Kalk, Magnesia, Thonerde, Alkalien) sein mussten, so hat man gewiss ein Recht, jene Bedenken für voreilig zu erklären. Ein weiterreichender Blick auf die Umgebung unseres Kupfer-Gebietes wird dies noch entschiedener rechtfertigen. Es ist bereits erwähnt, dass der im Süden und Osten unmittelbar an den Kupfer-District angrenzende mittlere Theil der Südküste des Sees eine

mit der gesammten Nordküste nahe übereinstimmende, aber von ersterem sehr abweichende geologische Structur offenbart. Geschichtete Schiefer (Glimmer-, Hornblende-, Thon-, Talk- und Chlorit-Schiefer) in mannichfacher Abwechslung sind hier von gewaltigen Granitmassen durchbrochen und nur an ihrem äusseren Saume von dem Sandstein umgeben. Wiewohl diese Actionen in weit auseinanderliegenden Zeiträumen erfolgt sein mögen ²⁵⁾, lassen sie doch einen gemeinschaftlichen Ursprung nicht verkennen. Auch mit den Erhebungsmassen des eigentlichen Kupferdistriktes aber stehen sie in engster Verknüpfung; denn ein Trapp von wenig anderem Charakter, als derjenige ist, welcher nach der Absetzung des Silur-Sandsteins hervorbrach, durchdrang auch an jenen Gegenständen in gewaltigen Massen die bereits früher erschienenen Gesteine. Ja! es möchte vielleicht nicht allzugewagt sein, wenn man die mehr oder minder in einander übergehenden Unterschiede der beiden Eruptivmassen durch den abweichenden Charakter des durchdrungenen Gesteins (Schiefer: Granit, Sandstein: Trapp) erklärte, dadurch beide auf eine ursprünglich gleiche Grundmasse zurückführte und so auch hinsichtlich der Stelle und der Zeit ihres Durchbruchs einen einheitlichen Zusammenhang annähme. Weniger kühn, wollen wir bei dem allgemeinen Glauben an eine nähere Verknüpfung der älteren (Granit-) und der neueren (Trapp-)Eruptionen stehen bleiben und werden dennoch den betreffenden Folgerungen beistimmen müssen. Wenn nämlich nun an der gesammten Nordküste durch die zahlreichsten Beobachtungen ebenfalls ein grosser Reichthum an Kupfer aufgedeckt, letzteres aber zum Unterschiede von unserem südlichen Kupfer-Distrikt in weit überwiegender Menge als Schwefelerz aufgefunden wurde, so liegt nach unsern geognostischen Kenntnissen des Ortes keine andere Vermuthung so nahe, als die, dass unsere aus *einer* Quelle stammenden Eruptivmassen entweder selbst das Schwefelerz enthielten oder dasselbe bei ihrem Hervordringen aus anderen Schichten entnahmen und an die Oberfläche führten, woselbst es je nach den physikalischen und geognostischen Verhältnissen entweder unverändert blieb oder einer Reihe von Umwandlungen zu Metall und oxydischen Erzen

²⁵⁾ Nach Foster's und Whitney's Ansicht (II, 48) hatte der Durchbruch des Granits auf der nordwestlichen Seite des Sees vor dem Schluss der azoischen Periode, der auf der nordöstlichen Seite und an der Südküste am Ende derselben, aber vor Ablagerung der Silur-Schichten Statt.

unterlag.²⁶⁾ In dieser Weise wird also das Vorkommen kiesiger Erze am Nordufer ein direkter Beleg für den Ursprung des am Südufer auftretenden Gediengen-Kupfer aus denselben Erzen werden. Dass wir damit aber nicht nur eine reducirbare Lösung (Sulfat des Kupferoxyds), sondern eine ausserordentlich vergrösserte Menge reducirender Substanz (Eisenoxydul) erhalten, bedarf keiner weiteren Erörterung.

Je mehr Eisenoxydul in den ehemaligen Zersetzungsprocess verwickelt wurde, um so mehr *Eisenoxyd* muss jetzt als Produkt desselben beobachtet werden. So scheint sich denn die Bedeutung des oft gemachten Einwurfs, als fände sich auf den Kupferminen des Lake Superior nur höchst wenig secundär gebildetes Eisenoxyd, noch wesentlich zu erhöhen. Allein auch hier hat schon *Albr. Müller* mit Recht darauf aufmerksam gemacht, dass dieses Eisenoxyd zwar nicht frei, aber in ausserordentlichem Umfange in den secundären Gangmineralien auftritt, eine Thatsache, welche ein einziger Blick auf obige Uebersicht überzeugend nachweist. Epidot, Chlorit, Prehnit, Chlorastrolith etc. sind solche Eisenoxyd-haltige Zersetzungsproducte des Nebengesteins unter den Verhältnissen des Processes. Erinnt man sich dabei der gleichen, früher besprochenen Erscheinung auf den Turjin'schen Gruben des Urals, so wird man auf einen durch seine Analogie fast überraschenden Beweis hingeleitet. Dort nämlich war es bekanntlich der Granat, welcher durch Umbildung der Hornblende des Diorits bei Gegenwart von Kalkstein unter gleichzeitiger Oxydation des Eisenoxyduls entstand und auf die vorhandene Kupfersalz-Lösung reducirend wirkte; hier ist es der Epidot, welcher sich in ähnlicher Weise und mit denselben Wirkungen aus dem augitischen Bestandtheil des Trapp entwickelte und in so gewaltigen Massen anhäufte. Da leider die Analysen der betreffenden Substanzen unserer Fundorte fehlen, so ist eine nähere Berechnung hier nicht möglich; ich brauche indess nur auf eine Abhandlung *Scheerer's*²⁷⁾ über den Traversellit und seine Begleiter (Pyrgom, Epidot und Granat) zu verweisen, um die auch

²⁶⁾ Es würde die Grenzen dieser Schilderungen überschreiten, überall die thatsächlichen Nachweise zu geben. Wer über die Kupfererze der Nordküste die Beobachtungen, aus welchen obige Ueberzeugung geschöpft wurde, näher kennen lernen will, findet dieselben in Geological Survey of Canada 1863. S. 74, 514, 693—695, 698—708.

²⁷⁾ Th. Scheerer in Leonhard und Bronn, N. Jahrb. 1859. S. 204.

anderwärts erwiesene genetische Verwandtschaft zwischen den beiden Mineralkörpern evident zu machen.

Trotz alledem könnte man sogar herausrechnen wollen, dass auch nicht entfernt die nöthige Menge Eisenoxyds vorhanden sei; denn da bei der betreffenden Zersetzung im günstigsten Falle auf 1 At. $\text{Cu} = 31,68$, 1 Mol. $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 80$ kommt (indem $\text{CuO} + 2 \text{FeO} = \text{Cu} + \text{Fe}_2\text{O}_3$), so müsste auf jeden Gewichtstheil Kupfer $2\frac{1}{2}$ Gewichtstheil Eisenoxyd oder etwa 20 Gewichtstheile Epidot gefunden werden. Allein ohne auf diese freilich unangreifbare, aber dennoch bedeutungslose Beweisführung Werth zu legen, besitzen wir in zweien Thatsachen eine, wie mir scheint, bündige Widerlegung aller derartigen Einwürfe. Bei Betrachtung der Ural'schen Lagerstätten, auf deren merkwürdige Aehnlichkeit wir noch mehrfach zurückkommen werden, haben wir erkannt, dass die mit der Entwicklung eines Kupferlagers in unmittelbarer Verknüpfung stehenden Eisenoxyd-Ablagerungen sich nicht immer in der Form eines „Eisenhutes“ am Ausgehenden desselben, sondern bisweilen in ganz selbständiger, aber nahe gelegener Ansammlung vorfinden (S. 84 und 86). Zeigt sich nun nicht vielleicht eine ähnliche Erscheinung auch an unseren Lagerstätten? Allerdings! Es ist eine bekannte Thatsache, dass in dem an einzelnen Trapp-Durchbrüchen reichen, unmittelbar neben unserem Kupferdistrict liegenden Theil der Südküste, dessen geognostischer Zusammenhang bereits besprochen wurde, in einer mittleren Entfernung von nur etwa 10 deutschen Meilen östlich von den Haupt-Kupfergruben ein ausserordentlicher Reichthum von Eisenerz aufgeschlossen worden ist, der an Werth in der That demjenigen des Kupfers fast gleich kommt. Mag man über seine näheren Beziehungen zu letzterem denken, wie man will, jedenfalls ist ein Nebeneinanderauftreten zweier so ungeheurer Massen grade derjenigen Erze, welche von unserer Theorie aneinander gekettet sind, von der höchsten Bedeutung für unsere Anschauungen ihrer Genesis. Beachten wir dabei ferner, dass das Eisenerz fast lediglich aus reinem, wasserfreiem Eisenoxyd (Rotheisenstein) mit nur wenigen Procenten Magneteisen besteht und nach Koch (S. 43) sogar pseudomorph nach letzterem ist, dass also ein oxydirender Einfluss auf jenes einstmals wirken musste, und berücksichtigen wir ihre unvergleichliche Reinheit an schädlichen Substanzen und ihre offenbar eruptive Erhebung, so gewinnt die Vermuthung über ihre Bildungsweise gewiss an Wahrscheinlichkeit. Und diese wird noch steigen, wenn wir in dem grossen Gebiete dieser „Eisen-Region“, ganz

wie am Ural, zahlreiche geringe Vorkommnisse von kiesigen Kupfererzen beobachtet wissen ²⁸⁾, welche auf den Zusammenhang mit dem ehemaligen Central-Lager hindeuten. Daher ist die Meinung, dass das Eisenoxyd der Eisen-Region dem früheren Zersetzungsprocesse kiesiger Kupfererze zu Kupfer einerseits und zu Eisenoxyd andererseits seine Entstehung verdanke, gewiss eine berechtigte, und vermag auch durch die untergeordnete Schwierigkeit, die Ursachen seiner räumlichen Trennung anzugeben, nicht abgeschwächt zu werden.

Es ist indess noch eine zweite Thatsache, welche die merkwürdige Abwesenheit freien Eisenoxyds in der Nähe des Kupfers zur völligen Genüge erklärt, hier kurz zu berühren. Unter den Einflüssen, welchen die sämtlichen Umgebungen des Lake Superior und besonders seiner Südküste nach der eigentlichen Gestaltung ihrer Oberfläche ausgesetzt gewesen, stehen, wie die eingehendsten Untersuchungen von *Agassiz* und *E. Desor* (in *Foster's* und *Whitney's Report* I S. 186, II S. 252–273) lehren, die mächtigen Wirkungen der „*erratischen*“ oder „*Drift*“-*Periode* obenan. Kann es nun darnach überraschen, dass ein aus Substanzen von verhältnissmässig geringem specifischen Gewicht bestehender „Eisenhut“ völlig abgetragen, das Lager bis zu dem festen Gestein mit seinem schweren Inhalte entblösst ist und sich die Spuren jener Bildung nur in dem Eisengehalt des „*Driftthones*“ und „*Driftsandes*“ auf den „*Terrassen*“ oder in dem Gerölle des Ufers wiederfinden? Gewiss *nicht*! Und ich muss daher zum Schlusse meine feste Ueberzeugung wiederholen, dass eine gründliche Betrachtung der Erscheinungen in der nächsten Nähe unserer Kupferminen die Gegenwart des Eisenoxyds in der von der Theorie vorgeschriebenen Menge unzweifelhaft darthut.

Die dritte Frage, welche erörtert werden muss, ist diejenige der *gleichzeitigen Bildung aller secundären Substanzen*. Denn wenn die Entstehung des Kupfers mit den bei der Umwandlung der Gesteine herrschenden Processen verknüpft war, so muss sich dies aus der Art seiner Lagerung im Ganzen wie im Einzelnen sichtbar ergeben. Auf die interessanten genetischen Betrachtungen, zu welchen die grosse Reihe secundärer nichtmetallischer Mineralien

²⁸⁾ So auf *Presqu'isle* (Koch, S. 107, F. & W. Rep. II, 82), am *Carp River*, am *Menomonee River* etc. (Ibid.) und in den *Huron Mountains* (Whitney, Am. J. XXVIII, 11).

reichen Stoff bietet, verzichtend, will ich nur einige Momente ausführlicher hervorheben, welche jene Frage völlig im Sinne der Theorie entscheiden werden. Auch hier verleiht ja schon ein Blick auf das oben gegebene Verzeichniss die gegründete Ueberzeugung, dass das Kupfer ein Educt des allgemeinen Zersetzungsprocesses ist; die Unter-, Zwischen- und Ueberlagerung, das sogar gänzliche Eingeschlossensein in den verschiedensten Substanzen wird auf keine andere Weise verstanden werden können. Von grosser Bedeutung zuvörderst ist, dass die „Gänge“ unseres Kupfer-Districts im Allgemeinen zu den *Contactgängen* gehören, so wie dass erfahrungsmässig das Kupfer sich lediglich an den Contactflächen zwischen Trapp, Conglomerat und Sandstein, vorzüglich aber in dem Conglomerat angehäuft hat und sich bei weiterem Eindringen in das Nebengestein völlig verliert. Sodann aber offenbart sich überall ein genauer Zusammenhang zwischen dem Zersetzungsgrade der Gesteine und der Menge des Kupfers. Als das bezeichnendste Beispiel hiefür kann man den Südrand des Trapp-Zuges auf Reweenaw point anführen, auf welchem bekanntlich in den Gruben „Lac la Belle“ und „Bohemian“ vorwiegend kiesige Erze brechen. Untersucht man seine geognostische Structur, so findet man, dass grade hier hauptsächlich der an *Eisenoxydul* noch reiche Chlorit in grossen Massen auftritt, während an dem Nordrande der Halbinsel das metallische Kupfer von dem Eisenoxydhaltigen Conglomerat, von Prehnit, Laumontit und der ganzen Reihe der Zeolithe begleitet ist. Offenbar also hat es an jenen Orten ausser an dem zur völligen Vitriolisation erforderlichen Wasser auch an der energischen Wirkung gefehlt, welche zur Abscheidung von Metall unter Bildung von Eisenoxyd nothwendig ist, und man sieht, dass das Eine nicht ohne das Andere erfolgte. Solche Belege liessen sich noch mehr geben; denn auch die Umgebung der „Black oxide vein“ bei Copper Harbour, woselbst Kupferoxydul, Kupferoxyd und Kupfersilicat in grösseren Massen gefunden sind, möchte durch eine geringere Menge Eisenoxyds die Erklärung jenes Vorkommens liefern. Ein jedes Handstück endlich, welches man zu sehen Gelegenheit hat, wird zu gleichen Folgerungen, wie im Vorhergehenden, veranlassen, und an einer grösseren Zahl solcher Stufen des hiesigen Museums, deren nähere Beschreibung jedoch überflüssig ist, finde ich durch eigne Anschauung die Bestätigung.

Derjenige, welchem eine solche nicht gestattet sein sollte, wird sie ohne Zweifel aus der folgenden Zusammenstellung einiger Gangformationen, deren Mittheilung auch sonst nicht ohne Interesse sein dürfte, entnehmen, und zugeben, dass die dritte Frage nicht weniger in völliger Uebereinstimmung mit der Theorie beantwortet werden muss, als die beiden andern.

(Siehe nebenstehende Tabelle.)

Ehe wir unsere Untersuchungen über die Genesis der berühmten Lagerstätten beschliessen dürfen, müssen wir noch einige, vorläufig nicht erwähnte, auffallende Thatsachen einer Besprechung unterziehen.

Es wird bei einer Betrachtung der als Gangarten auftretenden Mineralien sofort in Verwunderung setzen, dass der *Kalkspath* in so ausserordentlicher Menge auftritt. Wenn wir sahen, dass die Lagerstätten des Urals vorwiegend an den Contactstellen von Kalkstein und Diorit-Gesteinen ruhen, so ist es begreiflich, dass sich dort *Kalkspath* in verschiedenster Form als mehr oder weniger gleichzeitiges secundäres Gebilde vorfindet, und es wird durch das Vorkommen am Lake Superior eine frühere Vermuthung (S. 91) gradezu bestätigt. Wenn aber im Kupfer-Gebiete des letzteren Ortes nirgends eines kalkigen Gesteines erwähnt wurde, so bleibt entschieden die Frage offen, woher die für die Entstehung des *Kalkpaths* nöthigen Substanzen entnommen wurden. Gewiss liegt es nahe, den Ursprung des Kalkes in dem Trapp-Gestein, den der Kohlensäure in den Wassern, welche ganz in Uebereinstimmung mit der Theorie zur Einleitung der verschiedenen Processe erforderlich waren, zu suchen. Die grosse Reihe *wasserhaltiger Silicate* und das Vorkommen des *Pechsteins*, dessen submarine Bildung mehrfach hervorgehoben ist, spricht ja überdies auf das deutlichste für die Betheiligung des Wassers bei sämtlichen Umwandlungsprocessen. Allein es möchte dennoch eine andere Vermuthung als die wahrscheinlichere zu bezeichnen sein. Ganz im Osten der Kupfer-Region nämlich erhebt sich in ziemlich beträchtlicher Menge ein *dolomitischer Kalkstein*, der nach den Beobachtungen älter als der umgebende Sandstein ist; und gehen wir auf das Gebiet der Eisen-Region hinüber, so begegnen wir mehrfach gleichen Erhebungen eines *dolomitischen Marmors*. Hinsichtlich des Ursprungs und Zusammenhangs dieser Massen spricht schon *Koch* (S. 35—42

Einige Beispiele von Gangformationen der Kupferminen am Lake Superior.

Nebengestein (Wall-rocks).			Erze und Gangarten (Veinstone, Gangue).		Grube.	Autor.
1.	2.	3.	4.	5.		
Trapp-Mandelstein und Dichter Trapp.	Kalkspath mit wenig Kupfer, 6".	Chlorit, Quarz, Kalkspath, Kupfer, 12".	—	—	East vein, Northw. Comp. Keweenaw pt.	F. & W. I. 173.
Trapp-Mandelstein.	Quarz, Chlorit, Kupfer.	Schnüre des Nebengesteins mit Kupferblech.		Quarz, Chlorit, Epidot, Kalkspath, Kupfer.	Minnesota, Ontonagon region.	F. & W. 134.
Trapp-Mandelstein.	Laumontit.	Quarz, Epidot, Kalkspath, Trappfragmente, Kupfer.	Laumontit.	—		
Trapp-Mandelstein, körniger Trapp, Epidotfels(?) und Chlorit.	Kupfer in Platten von 1—1½" Dicke.	Zersetztes Gestein mit Eisenoxyd und Chlorit.	Epidot, Chlorit, Trapp - Mandelstein.	Kupfermassen mit Kalkspath, Quarz, Epidot.	Forest, Ontonagon region.	F. & W. 141.
Grünstein.	—	Kalkspath, Quarz, Chlorit, Epidot, Kupfer.	—	—	Pittsb. and Isle Royale Comp., Isle Royale.	F. & W. 142.
Trapp, (dunkelgrau, körnig), von Grünstein bedeckt.	Laumontit, 1".	Trappfragmente, Epidot, Quarz, u. Kupfer, 13".	Laumontit, 1".	—	Ohio and Isle Royale, Isle Royale.	F. & W. 144.
?	Laumontit, ½".	Prehnit mit Kupfer, 2".	Prehnit mit Kupfer, 2".	Thon, wahr-scheinl. zersetzter Chlorit, 1".	Isle Royale.	F. & W. 172.

und 134–136) die Ansicht aus, dass dieselben den Trapp-Durchbrüchen auf beiden Gebieten ihr Auftreten am Tage verdanken und dadurch auf ein ehemals vielleicht die ganze (?) Ausdehnung derselben unterlagerndes Kalkstein-Lager hindeuten. Gestehen wir dieser Meinung ihre begründete Berechtigung zu, so erhalten wir offenbar nicht nur einen neuen Beleg für den eruptiven Zusammenhang zwischen dem östlichen und mittleren Theil der Nordküste, sondern auch die einfachste Erklärung für den Ursprung des Kalkspaths der Kupferminen, indem dann bei deren Bildung ausser dem Trapp und dem Sandstein auch noch Kalkstein zugegen war. Dass derselbe dort jetzt nicht mehr anstehend gefunden wurde, bleibt ohne jeden Einfluss, und wir sehen somit eine neue Uebereinstimmung mit den Ural'schen Fundstätten erzielt.

Grade durch diese Uebereinstimmung scheint aber ein anderer Einwand in dem fast gänzlichen Mangel der *Kupferoxyd-Carbonate* am Lake Superior zu entstehen. Freilich traten auch in den Turjin'schen Gruben diese Erze so wie das Rothkupfererz hinsichtlich ihrer Menge zurück, allein sie waren doch immerhin in solchen Quantitäten vorhanden, dass man sie nicht bloss den viel späteren Infiltrationswirkungen atmosphärischer Wasser zuschreiben konnte.²⁹⁾ Am Lake Superior indess finden sich ausserdem auch das *Rothkupfererz* und die *Kupferoxyd-Silicate* in verschwindender Masse neben dem Metall, und es scheinen also daselbst Verhältnisse geherrscht zu haben, welche die Bildung oxydischer Erze überhaupt verhinderten. Erinnern wir uns früherer Bemerkungen, so ist der Grund hiefür leicht und einfach in der überwiegenden Menge vorhandenen Eisenoxyduls gefunden, welche sämtliches Kupferoxyd-Salz völlig reducirt und nur an einzelnen Lokalitäten, wo sie zufällig geringer war, eine nicht völlige und selbst gar keine Reduction gestattete (Black-oxide vein, Copper Harbour). Denn dass ausser dem Eisenoxydul der ursprünglichen Kiese auch dasjenige der Eruptiv-Gesteine den lebhaftesten Antheil an den Zersetzungen genommen, beweist die grosse Zahl der durch Zerstörung der letz-

²⁹⁾ Es mag hier der Hinweis gestattet sein, dass die Minen des Lake Superior sehr gegen die so allgemein angenommene Bildung der Carbonate durch gewöhnliche Wasser entscheiden; denn es kann kaum Lagerstätten geben, welche einem so unmittelbaren Einfluss der Atmosphäre ausgesetzt sind, wie jene. Vielmehr dürften die grösseren Carbonat-Massen meist aus einer Wechselzersetzung gelöster Kupferoxyd-Salze mit Carbonaten unter höherem Druck und höherer Temperatur entstanden sein. (Vgl. Sénarmont's oft citirte Abhandlung).

teren entstandenen Substanzen, und der durch diese Thatsache erwiesene ausserordentliche Intensitätsgrad der Prozesse (durch Temperatur etc.) erklärt wiederum auf das Schlagendste, weshalb die Reduction nicht eine theilweise zu Kupferoxydul, sondern eine vollständige zu Gediengen-Kupfer war. So gelangen wir durch wechselseitige Verknüpfung der Thatsachen zu demselben Ergebniss, welches bei den Turjin'schen Gruben schon erwähnt wurde, dass nämlich die Masse metallischen Kupfers innerhalb eines Lagers im Verhältnisse stehe zu der Masse des Silicat-Gesteins, welches an dem Entstehungsprocesse des ersteren Theil genommen hat.

Es bleibt hiebei schliesslich nur noch das eine Bedenken hinsichtlich der *physikalischen Bedingungen*, indem der jetzige Bau der Lagerstätten ein Wirken höheren Druckes nicht zulässt. Allein auch hier führen uns die thatsächlichen Beobachtungen auf den richtigen Weg des Verständnisses zurück. Aus einer Summe von Thatsachen haben wir die Vermuthung schöpfen dürfen, dass die verschiedenen eruptiven Erhebungen der Seeküsten auf eine Centraldurchbruchsstelle (etwa in der Tiefe von Keweenaw point) zurückzuführen sind, und dass der Eisenoxyd-Reichthum der „Eisenregion“ (mit der Bildung des Kupfers im Westen derselben in Zusammenhang steht. Eine solche gesonderte Erhebung zweier so engverbundener Zersetzungsproducte ist jedoch nur dann möglich gewesen, wenn der Zersetzungsprocess selbst sich in grösserer Tiefe vollzog. Mit dieser Folgerung aber ist ersichtlich jenes Bedenken gehoben, da die Existenz überhitzter Lösungen nunmehr leicht erklärlich wird. Bei der Beurtheilung der jetzigen Gestalt des Kupferführenden Gebirges ist indessen noch ein zweites sehr wesentliches Moment nicht zu vergessen, nämlich die Zerstörung seiner ursprünglichen Form durch die Wirkungen der *erratischen Periode*. Auf die grade an den Küsten unseres Sees besonders ersichtlichen Umwandlungen während derselben ist bereits früher hingewiesen und darin eine der möglichen Ursachen gefunden worden, warum ein eigentlicher „Eisenhut“ an unsern Kupferminen gänzlich fehlt. Dass dieselben noch viel weiter, als bis zu einer blossen Wegführung der leichteren Substanzen oberer Teufen, gingen und sogar das feste Gebirge mit seinem metallischen Inhalte mächtig ergriffen, wird durch die Menge der im Gerölle des Seeufers gefundenen Fragmente von Kupfer und Kupfererzen unwiderleglich bezeugt. Aeltere wie neuere Beobachter führen an, dass „unter den Kieseln am Ufer des Sees gediegenes Kupfer von der Grösse eines Sandkornes an bis

zu Klumpen von einigen hundert Pfund gefunden werden.“ Und um ein Bild von der Grösse dieser Kräfte zu geben, sei hier nur an die berühmte Masse des Ontonagon-Flusses erinnert, welche, nach den an ihr haftenden Gesteinen zu urtheilen, von der 18 deutsche Meilen nördlich liegenden Insel Isle Royale hieher transportirt wurde, trotzdem sie nahe an 7000 Pfund wiegt. Auch die grüne Färbung des Schwemmsandes hat sicherlich in der Oxydation des in ihm enthaltenen Kupfers ihren Grund. Vergewärtigen uns aber diese Erscheinungen, wenn wir sie endlich von einem wiederum anderen Gesichtspunct aus betrachten, nicht in der anschaulichsten Weise die Bildung von Seifenlagern, wie wir sie an andern Orten und aus anderen Substanzen bestehend in so grosser Ausdehnung kennen lernten, und ahnen wir nicht abermals einen tieferen genetischen Zusammenhang, wenn wir hier eben so gut von einem *Kupfer-Seifenlager* wie sonst von Silber-, Gold- und Platin-Seifen sprechen dürfen, den Ursprung aller dieser Körper in den wenigen kiesigen Kupfererzen so nahe bei einander wissen und grade auch an unserer Localität durch das innige Beisammensein des Silbers und Kupfers bestätigt sehen?! — —

So möchten denn wohl alle oft angestaunten Thatsachen unserer viel besprochenen Erzstätten in dem Vorangehenden eine Erklärung gefunden haben, wie sie einer jeden nicht allzu hohen Anforderung genügen wird. Die von *Albrecht Müller* zuerst ernstlich hervor gehobene Eisenoxydul-Theorie hat uns diesen schönen Erfolg erungen und dadurch für sich selbst eine neue glänzende Bestätigung erhalten. Je weiter unsere genaue Kenntniss der Kupferlagerstätten sich ausdehnt, je mehr die Vermuthungen, deren wir uns noch bedienen mussten, einer thatsächlichen Entscheidung entgegen gehen, um so sicherer wird die Ueberzeugung der alleinigen Zulässigkeit jener Theorie werden. Vorläufig aber sei dieselbe der Beurtheilung zumal derjenigen Forscher anvertraut, welche dem mächtigen See und seinen Küsten bisher ihre Studien zugewendet haben.

Von den übrigen, mit jedem Jahre an Zahl und Umfang zunehmenden Kupferlagerstätten Nord-Amerika's findet sich in der mir vorliegenden Literatur zu wenig Detailbeschreibung, um eine eingehendere Diskussion zu ermöglichen. Es sei hier nur darauf hingewiesen, dass einige derselben eine auffallende Aehnlichkeit mit denen des Lake Superior zu besitzen scheinen, und beispielsweise

diejenigen *Neu-Schottlands* ebenfalls gewaltige Massen reinen Kupfers zu Tage fördern. In *Virginien* bei *Manassas Cap* hat *Dieffenbach* mehrere Gänge aufgedeckt, welche „in Syenit und Diorit streichen und Epidot und einen jüngeren Diorit noch als Hauptgangmasse führen, in der Gediengen-Kupfer, Rothkupfererz, Kupferglanz und wenig Kupferkiese eingesprengt sind.“ Hinsichtlich der sonst von ihm genannten *Minen* bleibt nur der enge Zusammenhang zwischen Gold und Kupfererzen erwähnenswerth.

Das Kupfer auf den Erzlagerstätten Europa's.

Nachdem mir vielleicht der Nachweis gelungen ist, dass die Verhältnisse auf den beiden umfangreichsten und grossartigsten Kupferfundstätten der Welt, von denen zugleich eine genauere Kenntniss gestattet ist, in vollem Einklange mit der Eisenoxydul-Theorie stehen und bei eingehenderer Untersuchung unwillkürlich auf dieselbe hinführen, wird es wohl erlaubt sein, in dem Folgenden eine noch grössere Beschränkung auf das Wesentlichste und Charakteristische eintreten zu lassen. Je näher die erzreichen Localitäten dem Centrum unserer Bildung, dem europäischen Continente, liegen, um so ausführlicher sind uns dieselben bekannt und um so massenhafter das vorhandene literarische Material. Im umgekehrten Verhältnisse aber hiezu steht, wie man weiss, die Menge des in ihnen auftretenden gediengen Kupfers, während die kiesigen und oxydischen Erze vorherrschend werden; und schon aus diesem Grunde wird man es rechtfertigen können, wenn ich mich mit einer Schilderung begnüge, die aus einer Durchsicht der leichter zugänglichen und leichter zu verarbeitenden Literatur zu entnehmen ist.

Die Hauptfundstätte des Metalles in Europa ist unstreitig der westlichste Ausläufer Englands, welcher die Grafschaften *Cornwall* und *Devon* umfasst.³⁰⁾ Die Gebirgsmassen bestehen aus Granit, und einem eigenthümlichen Schiefergestein, „*Killas*“ genannt, welches aus Feldstein, Quarz, Glimmer und einem Turmalin-ähnlichen Mineral zusammengesetzt ist. In der Nähe des Schiefers nimmt der Granit Turmalin auf und zwischen beiden liegt z. B. bei *Cap*

³⁰⁾ Leonhard, Mineral. Taschenb. 1821. S. 223 (Berger und Philips); Leonhard und Bronn, N. J. 1833. S. 633 (Henwood). 1844. S. 366 (R. W. Fox). 1846. S. 629 (Henwood); W. Buckland, Geologie. Deutsch von L. Agassiz, I. S. 615, Anm. II. Tafel LXVII, 3.

Cornwall eine ungeheure Turmalinfels-Masse. Umgekehrt wird der Schiefer zahlreich von Granit-Gängen und Adern durchsetzt und beide Gesteine zeigen nicht selten einen fast unmerklichen Uebergang in einander. Sie sind häufig von Feldsteinporphyr („Elvan“) Gängen durchbrochen. Kalksteine kommen nirgends in Betracht und der vorwiegend eruptiv-metamorphische Charakter der Gegend möchte darnach nicht zu bezweifeln sein. Die Haupterze nun, welche aus den fast zahllosen Gruben dieses Distriktes gefördert werden, sind kiesige Erze des Eisens, Kupfers, Bleis und Zinks, ferner Gediengen-Kupfer, Rothkupfererz und Zinnoxid. In grosser Menge erscheint das Eisenoxid in verschiedenen Varietäten, und als eigentliche Gangarten finden sich Quarz (überall in Masse), Flussspath (sehr viel, sogar als „neuestes Erzeugniss“), Chlorit, Hornblende, Strahlstein, Apatit, Axinit, Granat und selten Kalkspath und Arragonit. „Die meisten Gänge enthalten mehr oder weniger Thon und Theile von der begrenzenden Gebirgsart. So ist in den Gängen des Schiefers der Thon schiefrig und der fremde Bestandtheil der Schiefer; während im Granite der Thon hauptsächlich zerreiblicher Feldspath und der fremde Bestandtheil granitisch ist.“ Hieraus schon erhellt, dass der Zersetzungsprocess ein energischer war und auch das Eisenoxidul des Gesteins Theil an demselben nahm. Hinsichtlich der Beziehung der Erzgänge zu dem Gebirge ist zu erwähnen, dass dieselben in ihrer Durchsetzung wie in ihrer Erzführung höchst unregelmässig sind; als eine allgemeine Regel kann nur gelten, „dass sie nächst der Verbindung des Granites und Schiefers am Erzreichsten werden.“ Eine Abhängigkeit von der Art des Gebirgs existirt nicht; denn wenn auch im Allgemeinen die Zinnerz-Gänge mehr im Granit, die Kupfererz-Gänge mehr im Schiefer auftreten, so kommt auch vielfach das Umgekehrte vor und bisweilen sind sogar diese beiden Gesteine taub und der sie durchsetzende „Elvan“ erscheint als das erzführende Mittel. Im Ganzen findet sich das Zinnerz mit dem Eisenoxid mehr an der Oberfläche, während das Kupfererz selten in beträchtlicher Menge in geringerer Tiefe als 50 Faden (ca. 90 Meter) und in den ergiebigsten Gruben in einer Tiefe von 250 Faden (ca. 455 Meter) gebrochen wird. Unter den Kupfererzen selbst wieder bilden das Gediengen-Kupfer und dessen oxydische Erze mit Brauneisenstein die oberen, die kiesigen Erze die unteren Teufen, und nicht nur diese Thatsache, sondern noch mehr das Auftreten einer Reihe von Substanzen wie Nickel-, Kobalt-, Wismuth-, Silber-Erze einerseits und Gediengen-

Silber, Manganoxiden andererseits lassen den gemeinsamen Ursprung aller secundären Producte aus den kiesigen Kupfererzen und deren Begleitern nicht verkennen. Das eigentliche Muttergestein dieser letzteren freilich möchte schwer zu nennen und vielleicht eine Wirkung der Sublimation nicht ganz zu verwerfen sein. Ueber ihren Umwandlungsprocess zu Metallen und oxydischen Erzen kann dagegen kein Zweifel obwalten. Entsprechend der grossen Menge vorhandenen Eisenoxyduls finden wir nur wenig nicht reducirte Kupfersalze (Silicate, Carbonate), mit Ausnahme einiger schwer löslichen und daher gleich anfangs gefällt, wie z. B. Olivenit; während das durch eine unvollständige Reduction entstandene Rothkupfererz, wie wir später sehen werden, auf eine schnelle Temperaturerniedrigung der Bildungsstätten hindeutet, die auch durch das untergeordnete Auftreten neu entstandener Silicate direkt belegt wird. Die Wirkung der Schwefelsäure offenbart sich in der ungeheuren Menge Quarz, welche als Gangart überall gefunden wird; der Mangel an Sulfaten ist wie immer durch deren Löslichkeit erklärbar, und das schwer lösliche Bleisulfat ist allerdings angetroffen. Der auffallende Mangel an Carbonaten des Kupfers hat neben der Menge des vorhandenen Reductionsmittels seinen Grund in der völligen Abwesenheit des Kalksteins auf unseren Gängen, und die geringen Massen von Kalk-Carbonaten und denselben entsprechenden Kupfer-Carbonaten sind durch den Kohlensäure-Gehalt der wirkenden Gewässer erklärt. Die reducirende Thätigkeit des Eisenoxyduls wird endlich durch die grossen Mengen Eisenoxyds und dessen Vorkommen mit dem Kupfer und Rothkupfererz, wie durch das Auftreten des Silbers, so direkt bewiesen, dass sie nicht zu bezweifeln ist, wenn auch hie und da vorgefundenes Erdpech auf die Vermuthung einer Reduction durch organische Substanzen führen möchte. Wahrscheinlich aber rührt letzterer von den primären Sublimationen her, deren Gehalt an Kohlenwasserstoff Veranlassung zu seiner Bildung gab. Ob und in welcher Beziehung etwa die Zinnerze zu diesen Processen stehen, muss vorläufig in Frage gestellt bleiben; es möchte aber schon jetzt die hindeutende Muthmaassung gestattet sein, dass sie ebenfalls aus den kiesigen Erzen (Zinnkies) entstammen, sodann in Zinnoxidul-Salze übergangen und gleich dem Eisenoxydul an der reducirenden Thätigkeit des letzteren Theil nahmen. Von den ausgezeichneten Stufen, welche die Erzlagerstätten *Cornwall's* in die Mineraliensammlungen liefern, und welche vorzüglich eine sehr innige Verwachsung baumförmig-krystallinischen Kupfers

mit den prächtigsten Rothkupfererz-Krystallen zeigen, geben auch viele den anschaulichsten Beleg für den nahen genetischen Zusammenhang zwischen Metall und Eisenoxyd; vor mir liegt z. B. ein Stück eines derben, dichten Brauneisensteins von der Grube *St. Agnes*, welcher durch und durch von Kupfer-Blättchen durchzogen ist. Und von gleichem Erfolge wird eine kurze Uebersicht einiger Gangformationen unserer Gruben werden, welche ich hier aus *Henwood's* Tabellen (*Cotta*, Gangstudien II, 117) entlehne, soweit sie von Bedeutung sein kann.

Beispiele einiger Gangformationen *Cornwall's* nach *Henwood*.

No. Nebengestein.		Erze und Gangmineralien.		
		1.	2.	3.
1.	Granit.	Quarz.	Kupfer.	Rothkupfererz.
2.	„	„	Quarz.	Würfelerz.
3.	„	Brauneisenstein.	Rothkupfererz.	—
4.	„	Flussspath.	Flussspath.	Quarz.
5.	„Elvan“.	Brauneisenstein.	Kupfer.	—
6.	(Feldstein-)	Quarz.	Kupferkies.	Malachit.
7.	Porphy.)	„	Brauneisenstein.	Lasur.
8.	„	Brauneisenstein.	Kupferkies.	—
9.	„	„	Kupferglanz.	—
10.	„	„	Rothkupfererz.	—
11.	„	„	Kupfergrün.	—
12.	Thonschiefer.	Quarz.	Brauneisenstein.	Rothkupfererz.
13.	(„Killas“.)	„	Kupfer und Rothkupfererz.	—
14.	„	„	Kupferglanz.	Rothkupfererz.

Gruben: No. 1—4, Wheal Gorland; No. 5, Wheal Buller; No. 6—11, Ting-Tang; No. 12, Wheal Charlotte; No. 14, Providence; No. 13 überhaupt häufig.

Die Erzlagerstätten *Cornwall's* sind wie bekannt diejenigen, an welche sich die schönen Untersuchungen *Fox's* und *Henwood's* über die galvanischen Strömungen in den Erzgängen und deren mögliche electrolytische Wirkungen knüpfen und welche dadurch die „galvanische Theorie über die Bildung des Kupfers“ hervorgeufen haben. Es kann mir natürlich nicht einfallen, den Werth jener Versuche schmälern zu wollen, allein gegen ihre thatsächliche Wirksamkeit an den betreffenden Orten möchten doch manche Bedenken zu erheben sein. Die Einwände, welche früher (S. 6 und 94) geltend gemacht wurden, müssen gewichtiger werden, wenn es uns gelingt, die Entstehung des Kupfers als eng zusammenhängend mit allen übrigen Zersetzungsprocessen, welche in den Gängen herrschten,

darzustellen, und dies ist, wie ich glaube, geschehen. Die Existenz des Eisenoxyduls einerseits und dessen Oxydation zu Eisenoxyd andererseits sind erwiesene Thatsachen; es hiesse also des Guten zu Viel thun, wollte man sich mit der dadurch bedingten Reducationswirkung auf andere Substanzen nicht begnügen und nach neuen Erklärungen für letztere suchen. Ausserdem aber möchte doch, wie mir scheint, eine galvanische Reduction der Kupfersalzlösung eine viel regelmässiger und einfachere Ablagerung des Metalles verlangen, als wir in der Natur begegnen.

In jeder Beziehung von dem hervorragendsten Interesse für genetische Betrachtungen sind die berühmten Erzlagerstätten *Ungarns* und *Siebenbürgens*.³¹⁾ Auf das engste verknüpft mit den älteren (Granit-, Syenit-, Gneiss-), mehr aber noch mit den neueren (Trachyt-)Eruptionen und somit eine verhältnissmässig neue Bildung (der Miocän-Zeit, *Cotta*), führen sie einen in der That beispiellosen Reichthum an verschiedenen Metallen, Erzen, Gangarten und secundären Mineralsubstanzen. Eine Durchsicht der *Fellenberg'schen* Angaben zeigt, dass fast sämtliche gediegenen Metalle, Kupfer, Wismuth, Quecksilber, Silber, Gold einerseits und Schwefel, Tellur, Arsen, Antimon andererseits, fast alle überhaupt bekannten Schwefelerze (Kupferkies etc., Eisenkies, Bleiglanz, Blende, Fahlerz, Rothgülden, Bournonit, Realgar, Antimonglanz etc. etc.), und eine ungeheure Reihe metallischer und nichtmetallischer oxydischer Mineralien in ihnen gefunden worden sind. Nach den übereinstimmenden Ansichten der Forscher unterliegt es keinem Zweifel, dass die Schwefelerze die primitiven Gebilde waren, aus denen erst später die übrigen Substanzen hervorgingen; eine Thatsache, welche auch für den Gang unserer Untersuchungen von hoher Bedeutung ist. Fast durchgehends bestehen die mit den Schwefelerzen entstandenen Gangarten ausser dem vorwiegenden Quarz aus Braunsparth, Kalksparth und Eisensparth, wozu noch bisweilen Baryt und Gyps treten, und sie lassen sich schwer von denjenigen Gangarten trennen, welche ihre Bildung den secundären Umwandlungsprocessen

³¹⁾ v. Richthofen in Leonhard u. Bronn, N. J. 1859. S. 835. B. v. Cotta und E. v. Fellenberg in Cotta's Gangstudien, Bd. IV, Heft 1. 1862. (Eine eingehende, namentlich mineralogisch sehr ausführliche Schilderung, die für unsern Zweck nur bedauern lässt, dass in ihr nicht mehr über die Altersfolge der Substanzen angegeben ist.) W. Haidinger, in Jahrb. der Geol. Reichsanstalt, 1850. I. S. 145.

verdanken. Dass aber diese nicht sehr energische und mit denjenigen der Ural'schen und amerikanischen Lagerstätten an Intensität nicht vergleichbare gewesen sind, erhellt daraus, dass wir ausser den durch blosse Zersetzung entstehenden Thonen, Letten und Quarz, nur äusserst selten und in sehr geringer Menge wirklichen Neubildungen von Silicaten begegnen (Adular von Schemnitz, Chlorit und Feldspath von Igló und Schmöllnitz, Grammatit und Granat (?) von Részbánya etc.), während Allophan, Kaolin, Talk, Speckstein etc. entschieden zu den ersteren Producten zu rechnen sind. Es kann auffallen, dass wir einerseits durch die Art der Zersetzungsproducte zu dem Schlusse gelangen, es habe in den Spalten der Gebirgsmassen nur ein langsam und nicht sehr energisch wirkender Process geherrscht, während wir andererseits deren nahe Beziehung zu den Eruptiv-Massen hervorhoben. Allein auch *Richtshofen* und *Cotta* kommen zu ähnlichen Schlüssen; ersterer nimmt drei Perioden an, nämlich 1) Exhalation von Chlor-Verbindungen: Bildung von Quarz und Chlormetallen, 2) Exhalation von Schwefelwasserstoff: Umwandlung der Chlormetalle in Schwefelmetalle, 3) Wirkung des atmosphärischen Wassers: Oxydation etc.; letzterer bekämpft mit Recht die durchaus hypothetische Natur der beiden ersten Perioden und reducirt alle auf die eine letzte, indem er nur eine „in der Tiefe (*hydroplutonisch*) erfolgende Ablagerung aus wässrigen Solutionen innerhalb eines sehr langen Zeitraumes“ annimmt, welche nach seiner Meinung die Gangbildungen „ebenso befriedigend, wenn auch noch nicht im Einzelnen“ erklären könne. Da es für uns nur von Wichtigkeit ist, Aufschlüsse über die bei den secundären Processen herrschenden Verhältnisse zu erhalten, so ist die Frage nach den eigentlichen Primitiverzen und deren Ursprung hier gleichgültig, und es genügt, aus dem Vorigen als Resultat zu entnehmen: dass im Allgemeinen die Umwandlungen der Schwefelerze in den Erzgängen unter allmähligem Zutritt von Wasser und bei einer nicht sehr hohen Temperatur innerhalb eines langen Zeitraums stattfanden. Die beträchtlichen Massen von Gyps, das häufige Vorkommen von festem Eisen- und Kupfervitriol (innerhalb der Gesteine), das Auftreten des so leicht löslichen Epsomits geben den deutlichsten Beweis, dass weder früher noch jetzt grosse Mengen Wasser gleichzeitig in die Processe verwickelt gewesen, sondern stets eine mehr oder weniger langsame Infiltration desselben vor sich gegangen ist.

Mit dieser Erkenntniss ausgerüstet wird uns nun das Verständniss der Bildung des Kupfers, der übrigen Metalle und deren Verbindungen nicht schwer werden. Sehr vereinzelte Fälle abgerechnet, auf welche sogleich an einem Beispiele zurückgekommen wird, tritt nämlich das gediegene Kupfer unserer Lagerstätten hinsichtlich seiner Menge ausserordentlich zurück, während Silber, Gold und einige andere Metalle vorwiegend erscheinen. Diese Thatsache könnte ohne Berücksichtigung jener Verhältnisse ein starkes Bedenken gegen die Wirksamkeit unseres Reductionsprocesses erwecken, da die zur Einleitung desselben nothwendigen metallischen Substanzen (Kupfer-Verbindungen und Eisenoxydul) in so ausserordentlicher Menge zugegen sind. Mit Berücksichtigung derselben aber werden sämtliche Erscheinungen grade umgekehrt der trefflichste Beleg. Bei der *allmählichen* Vitriolisation der Schwefelerze wurden die verschiedenen Salze des Kupfers, Silbers, Goldes, Quecksilbers etc. einerseits und des Eisenoxyduls andererseits hergestellt. Sobald dies aber geschehen, musste ein grosser Theil des Eisenoxyduls sofort zur Reduction der leichter reducirbaren Salze der letztgenannten Metalle verwendet werden, während nur der Rest zur Reduction des Kupfersalzes übrig blieb. Da nun diese überhaupt nur stattfinden konnte, so lange in den Erzgängen eine wesentlich höhere Temperatur herrschte, so blieb sie nach deren Abnahme alsbald ganz aus, und der fortgesetzte Zufluss von Wasser konnte nur noch eine Reduction der ersteren Salze zur Folge haben. Das Gleichgewicht zwischen den Mengen an Kupfer, Kupferoxydul, Kupfer-Carbonaten und Silicaten, welches Lagerstätten unserer Art so eigen ist, findet auf diese Weise durch die Abnahme der Intensität des Processes und das Beladensein der Gewässer mit Kohlensäure und Kieselsäure seine natürliche Deutung, welche durch das Auftreten der anderen oxydischen Erze und Salze, sowie der vielen secundären Mineralien noch mehr bestätigt wird. Kann demnach aus der Beobachtung von wenig Kupfer neben grossen Massen von Kupfer- und Eisenkies schon an und für sich niemals die Unrichtigkeit der Eisenoxydul-Theorie für die Entstehung des Kupfers gefolgert werden, so finden wir zunächst grade auf den Gängen Ungarns und Siebenbürgens das aus der Oxydation des Eisenoxyduls hervorgehende Eisenoxyd so häufig in so grosser Menge und in Verbindungen wie das Ziegelerz, dass wir von den reducirenden Wirkungen dieses Oxydationsprocesses in unserem Sinne so gut wie überzeugt sein müssen. Dann aber erhalten auch andere Vermuthungen für uns

einen so grossen Reiz und einen so guten Glauben an ihre Wahrscheinlichkeit, dass wir sie späterhin einer näheren Würdigung zu unterbreiten haben; ich meine die Möglichkeit, dass ausser dem Kupfer, Quecksilber, Silber und Gold, auch andere Metalle, wie das Wismuth und vielleicht gar das Antimon, Arsen und Tellur einer Reduction durch Eisenoxydul ihr Dasein verdanken.

Eines der wenigen Beispiele, wo das Gediengen-Kupfer in ansehnlicheren Massen gefunden wurde, bietet das Dorf *Reczk* bei *Erlau*, welches *Haidinger* zuerst besprochen hat. Bis zu 30 Pfund schwere Massen von Metall in Knollen, Blättchen und Aesten wurden theils an der Oberfläche, theils wenige Fuss unter derselben gesammelt; merkwürdigerweise aber ergaben die Nachforschungen eine sehr geringe Ausdehnung des Ganges, so dass das vielversprechende Vorkommen nicht von Bedeutung geworden zu sein scheint. Das Kupfer fand sich auf einem im Grünstein aufsetzenden Gange mit Rothkupfererz, Malachit, Kupfergrün, Laumontit und Quarz anstehend. Ein Stück der Gangmasse bestand von Aussen nach Innen „aus feinkörnigem, wenig mit thonigem Eisenoxyd gemengten Kalksteine, ziemlich reinem krystallinischen Laumontit, der die Hauptmasse ausmacht, und dann wieder, in dünnen Lagen mit Laumontit abwechselnd, aus einem Eisen-haltigen rothen Steinmark, das stark mit kohlensaurem Kalk gemengt ist.“ Ist es nun nicht ein im Hinblick auf obige Betrachtungen bedeutungsvoller Umstand, dass die wenigen grösseren Kupfermassen sofort von einem deutlich charakterisirten neugebildeten Silicate begleitet sind? Leider lassen sich diese Hinweise auf einen an diesem Orte wirksam gewesenen energischeren Zersetzungsprocess nicht weiter verfolgen.

Die Erzlagerstätten Ungarns und Siebenbürgens bieten also das erste Beispiel dafür, dass auch an den das Gediengen-Kupfer nur in untergeordneter Menge führenden Orten eine Entstehung desselben vermittels Eisenoxydul die bei Weitem wahrscheinlichste ist. In dieselbe Kategorie gehören nun die im Folgenden besprochenen Fundstätten, und wir werden alsbald erkennen, dass ihnen mit wenigen Ausnahmen der Charakter des *Gang-artigen Auftretens* der Erze eigen ist, während bisher die mehr oder minder *Lager-ähnlichen Vorkommnisse* betrachtet wurden.

Eine ganz besondere Beweiskraft besitzt in dieser Beziehung, wie mir scheint, das Vorkommen des Kupfers und Rothkupfererzes von *Kupferberg* in *Schlesien*, welches uns durch *H. Websky's*

treffliche Beschreibung dieser Erzlagerstätten genau veranschaulicht wird.³²⁾ Dieselben führen fast ausschliesslich kiesige Eisen- und Kupfer-Erze in einem aus verschiedenen Schiefergesteinen (Diorit-, Glimmer-, Quarz-, Thon-Schiefer) bestehenden, von Granit und Porphyr vielfach durchbrochenen Gebirge. Zahlreiche chloritische, amphibolische und serpentinarartige Zersetzungsproducte des Nebengesteins bilden die Gangmassen der Kupfergänge, erhalten da, wo die Tagewasser hindrangen, die Färbung des Eisenoxydhydrats und gehen endlich in thonige Lettenmassen über. „Noch unterhalb der Region, in welcher die chloritischen Gangmassen gelb erscheinen, zeigen Kupferkies und Buntkupfererz feine Klüfte und Risse, welche mit Brauneisenstein ausgefüllt erscheinen, aber (und ?) mit Salzsäure gereinigt, dünne krystallinische Häutchen von Kupferglanz und Kupferindig zeigen; selten finden sich dieselben frei von Eisenoxydhydrat schon in dem anstehenden Gange. — In diesem Stadium finden sich häufig dünne Blättchen oder moosartige Concretionen von gediegenem Kupfer in dem Nebengestein abgelagert; Schwefelkies und Arsenikkies scheinen noch nicht angegriffen zu werden“ (S. 423). Von dem Rothkupfererz sagt *Websky* (S. 426): „Kupferkies geht in erdiges, braunes Ziegelerz, Buntkupfererz in mit Ocher verunreinigtes Rothkupfererz über.; reines Rothkupfererz fand sich nur in kleinen Nestern in den Uranerzen, wahrscheinlich aus Kupferglanz entstanden.“ Aus diesen Mittheilungen geht unwiderleglich hervor, dass beide Körper, das Metall und das Oxydul, nicht der neogenen Einwirkung der Tagewasser ihre Entstehung verdanken, sondern paläogene Substanzen sind und mithin eine höhere Temperatur bei ihrer Bildung nicht ausschliessen, ferner dass beide in engster Beziehung zu den Eisen-haltigen Kiesen und den aus deren Zersetzung entstandenen Eisenfreien Kupfererzen stehen, und endlich dass mit der sichtbaren Reduction zu Metall und Oxydul eine gleich sichtbare Oxydation durch die constante Gegenwart des Eisenoxyds verbunden ist. Kann man aber dann noch zweifeln, dass die Lösungen der beiden Vitriole in das Nebengestein drangen und hier, wo die Schwefelsäure leicht entzogen wurde, das Eisenoxydul das Kupferoxyd reducirte? *Bischof* freilich meint eine Wirkung organischer Substanzen annehmen zu müssen (Lehrb. II, 1923), und *Knop* hält eine Bildung aus Kupferoxydul durch freie Schwefelsäure für wahrscheinlich (L. u. Br. 1861.

³²⁾ H. Websky in Zeitschrift d. Deutsch. Geol. Ges. 1853. V, 373—438.

S. 546); allein von allen anderen Bedenken abgesehen, möchte das Erstere schon durch die Thatsache, dass die Tagewasser nicht bis an die Ablagerungstellen des Kupfers drangen, wie *Websky* ausdrücklich anführt, und das Letztere durch die besondere Angabe, dass Eisenkies noch nicht angegriffen schien, widerlegt werden.

Entschieden paläogener Bildung durch dieselben Agentien sind die Kupfer-Vorkommnisse auf den berühmten Gruben des *Erzgebirges*. *W. Vogelsang* ³³⁾ erwähnt das Metall mit Kupferschwärze, Achat, Eisenglanz, Rotheisenstein, Brauneisenstein als seltenes Vorkommen auf den Gängen der „Schwerspath-Formation“ südlich und südöstlich von *Freiberg*. *H. Müller* ³⁴⁾ führt in seiner Beschreibung des Erzdistriktes von *Schneeberg* zwei Fundstätten an; in den Gängen der „Kupfer-Formation“, die gegenwärtig nur unbedeutenden Umfang haben, finden sich kiesige Erze des Kupfers, Eisens, Bleis und Zinks mit einem geringen Silber-Gehalt, aus welchem sich durch Zersetzung als seltnere Erze gebildet haben: Ziegelerz, Rothkupfererz, Kupferschwärze, Kupferpecherz, Kupfergrün, Malachit, Lasur, Gediegen-Kupfer, Allophan, Kieselkupfer, Kupferschaum, Gediegen-Silber, Eisenrahm und Eisenglanz nebst einigen charakteristischen Blei-Salzen: Bleilasur, Vitriolblei etc.; in den Gängen der „Kobalt-Formation“ („Jüngere Kobalt-Nickel-Formation“ *Breithaupt's*) spielen die verschiedenen Kupfer-, Eisen-, Blei-, Zink- etc. Erze eine ganz untergeordnete Rolle; denn sowohl die primären Kiese und Glanze, als die secundären Mineralien (Gediegen-Kupfer, Ziegelerz, Kupferpecherz, Malachit, Lasur, Kupfergrün etc., Eisenoxyde und Eisenoxyd-Sulfate (Eisensinter)) treten nur sporadisch und in geringen Quantitäten auf. Es ist bei diesen Vorkommnissen hervorzuheben, dass hier die geringe Menge des ausgeschiedenen Kupfers in einem gewissen Verhältniss zu den kiesigen Erzen selbst steht und dadurch die Wahrscheinlichkeit des Processes um so mehr erhöht, als ein grösserer Theil des Eisenoxyduls zur Reduction des Silbers und (?) Wismuths, welche als begleitende Substanzen auftreten, diene.

Auch das von *J. F. Vogl* beschriebene Vorkommen zu *Joachimsthal* ³⁵⁾ möchte wohl mehr mit der Eisenoxydul-Theorie als mit der Säuren-Theorie *Knop's* in Uebereinstimmung zu bringen

³³⁾ W. Vogelsang in B. Cotta, Gangstudien II, S. 64.

³⁴⁾ H. Müller in B. Cotta, Gangstudien III, 70 ff., 130 ff.

³⁵⁾ J. F. Vogl in Leonhard und Bronn, N. J. 1856. S. 82 und Knop Ibid. 1861. S. 546.

sein, für welche dasselbe von Letzterem als Beispiel herbeigezogen wird.

Anders aber scheint es sich in der That mit dem von *Reuss*³⁶⁾ mitgetheilten Gediengen-Kupfer von *Graslitz* in *Böhmen* zu verhalten, das *nur* in einer Kluft des Urthonschiefers (Phyllits) im Erzengel-Gabriel-Stollen, durch welche „Tagewasser in reichlicher Menge in die Tiefe dringen“, lose auf der Kluftfläche aufsitzend und in einer dünnen Lage braunen Eisenothers eingebettet gefunden wurde. Hier kann vorläufig wohl kaum ein anderer Process als der *Knop'sche*, dessen auch *Reuss* selbst erwähnt, die Erklärung geben; und wir werden Gelegenheit haben, auf diese somit *neogene* Bildung später zurückzukommen.

Von besonderem Interesse ist in dieser Beziehung das von *Fr. Ulrich*³⁷⁾ beschriebene Vorkommen von *Hahnenklee* bei *Clausthal*, weil in dem an kiesigen Kupfererzen so reichen Harze (namentlich dem sogen. „Unterharze“ (Rammelsberg)) das gediegene Metall fast gar nicht beobachtet worden ist. Nach *Hausmann* (Handb. S. 37) ist es früher in sehr unbedeutender Menge bei *Hasserode* gefunden. Bei *Hahnenklee* zeigte sich zwischen einer Lettenlage und einer Schicht klüftigen Kieselchiefers eine poröse Masse aus Quarz und Gelbeisenstein bestehend, welche besonders die Kupfererze (Gediengen-Kupfer, Rothkupfererz, Kupferindig, wenig Malachit und Kupferkies) führte. Das Gediengen-Kupfer sah aus wie frischbereitetes Cement-Kupfer und lag in lockeren Massen zwischen dem Gestein; das Rothkupfererz fand sich in der ochrigen Masse in kleinen Parthieen; der Kupferindig war stets von Malachit begleitet. Als man ungefähr 15 Fuss tief hinabgedrungen war, wurden diese sämmtlichen Erze allmählig durch Kupferkies ersetzt. *Ulrich* folgert aus diesen Erscheinungen mit sehr richtigem Verständniss der Coordination von Reduction und Oxydation, dass die aus dem Kiese entstandenen Vitriole durch Carbonate (aus der Zersetzung von Carbonat-reichem Wissenbacher Schiefer) gefällt seien und dabei das Eisenoxydul-Carbonat die Reduction zu Kupfer und Kupferoxydul bewirkt habe. Man sieht, dass hiemit klar und deutlich die Eisenoxydul-Theorie in unserem Sinne vermuthungsweise ausgesprochen ist, und wir könnten Dies freudig begrüßen. Allein so einfach ist die Entscheidung nicht, da sie eine Wirksam-

³⁶⁾ A. Reuss in Leonhard und Bronn, N. J. 1861. S. 181.

³⁷⁾ Fr. Ulrich in Leonhard und Bronn, N. J. 1859. S. 322.

keit jener Theorie unter gewöhnlichen Verhältnissen der Temperatur und des Druckes voraussetzt, die durch *Knop* und auch durch die Versuche 1 und 2 des zweiten Abschnitts auf Grund experimenteller Forschung als *nicht möglich* nachgewiesen ist (S. 14 f. und 31). Es bleiben demnach drei Alternativen übrig. Entweder vermag die Natur durch langsame und lange Dauer des Processes denselben Effect hervorzurufen, wie wir durch Steigerung der Temperatur und des Druckes in kurzer Zeit; dann würde *Ulrich's* Erklärung bestehen können. Oder es haben in der That während der Bildung jener Reductionsproducte die vorgeschriebenen Bedingungen geherrscht; dann würden wir eine noch bessere Uebereinstimmung mit unseren bisherigen Betrachtungen erzielen. Oder endlich es sind das Kupfer und Kupferoxydul durch einen ganz anderen Process entstanden als durch den behaupteten; dann fragt es sich nur durch welchen. Die erste dieser Alternativen stellt sich bald als sehr unwahrscheinlich dar, so mannichfach im Allgemeinen andere Erfahrungen für sie sprechen, da bei einer langen Dauer des Processes das Eisenoxydul gewiss auf Kosten des freien Sauerstoffs oxydirt werden würde; das häufige Vorkommen von Eisenoxyd und Kupferoxyd-Carbonaten auf Kupfererz-Lagerstätten ohne jegliche Begleitung von Gediengen-Kupfer macht dies unzweifelhaft. Die letzte Alternative, unter welcher wohl kein anderer Vorgang, als der der *Knop'schen* Säuren-Theorie, verstanden werden kann, ist nicht minder undenkbar; denn von Schwefelsäure kann kaum die Rede sein, da ja Carbonate so reichlich zugegen sein sollen und überdies weder Eisenkies noch Markasit beobachtet wurden, und dass die Kohlensäure so geringe Mengen Kupferoxydul in dem verlangten Sinne zersetze, ohne alles in Carbonat zu verwandeln, scheint mir unglaublich. Es bleibt also zur Deutung des Kupfervorkommens bei Hahnenklee nur diejenige übrig, welche unsere Theorie gibt, nämlich die Reduction durch Eisenoxydul bei höherer Temperatur und höherem Drucke, und wenn die *jetzige* Beschaffenheit der Fundstätte hiermit wenig stimmt, so kann man sehr wohl annehmen, dass man es mit einem Gange zu thun hat, der sowohl durch frühere natürliche Einwirkungen als auch durch ältere bergmännische Bauten entblösst worden ist. Auch *Ulrich* gibt ja ausdrücklich an, dass ehemals hier „viel Bergbau getrieben sein muss“!

In dem *rheinisch-westphälischen Gebirge*, bekannt durch die eigenthümliche Ausbildung der Silurischen und Devonischen (Grauwacken-)Formationen und durch die zahlreichen Eruptionen trachy-

tischer und basaltischer Massen, treten kiesige Erze des Kupfers, Eisens, Bleis und Zinks nicht selten in grösseren Mengen auf. Die Fahlerze und Kupferkiese von *Müsen* und *Dillenburg* sind beispielsweise durch Schönheit ausgezeichnet. Verhältnissmässig seltener erscheinen das Gediengen-Kupfer und seine oxydischen Erze; wo sie aber bisher gefunden wurden, sind sie ebenso unzweifelhaft aus den kiesigen Erzen hervorgegangen, wie die stete Begleitung von Eisenerzen unleugbar die ursprüngliche reducirende Substanz anzeigt. Mit Rothkupfererz und Gold-haltigem Silber kommt das Kupfer in mehreren Gruben bei *Siegen*, *Nieder-Delphen*, *Seelbach* u. s. w. auf eigentlichen Eisenstein-Gängen vor; im Kiesel-schiefer der Gegend von *Stadtberge* findet sich „in der Tiefe in zersetztem lettigem Schiefer fein eingesprengt gediegenes Kupfer“, ebenfalls aus Kiesen entstanden.³⁸⁾ Das Lager von *Dexbach* beschreibt *R. Ludwig* (Studien, S. 162 f.) eingehender. „In der Nähe dieses Ortes liegt zwischen dem oberen Devon'schen und dem Culmschiefer eine 10 Meter dicke Schicht kohlenreichen Kiesel-schiefers, welche in einer Tiefe von etwa 15 Meter Schwefelkies, Kupferkies, Buntkupfererz, Kupferglanz, Gediengen-Kupfer, Kupfer-roth in so grosser Menge fein eingesprengt enthält, dass ihr Kupfergehalt etwa $3\frac{1}{2}$ —4 % beträgt. Nach oben sind die Erze des steil aufgerichteten Lagers in Malachit und Lasur umgewandelt, der Eisengehalt hat abgenommen, die Kohle ist grösstentheils ausgewittert.“ Nach *Ludwig's* Meinung sind hier das Kupfer und Rothkupfererz „durch die schwachen hydroelectrischen Strömungen im Erdkörper“ aus Kupferglanz und Kupferindig gebildet; allein ich möchte, falls die Verhältnisse eine Wirkung des Eisenoxyduls nicht glaublich erscheinen lassen, eher für eine Thätigkeit der *Knop'schen* Säuren-Theorie mich entscheiden. Die so naheliegende Vermuthung einer Reduction durch die Kohle des Kiesel-schiefers ist unstatthaft, weil wir nach unseren bisherigen Experimentalbeobachtungen kein Recht haben, eine solche bei gewöhnlicher Temperatur für möglich zu halten. Nehmen wir aber hiefür eine höhere Wärme an, so liegt auch der Thätigkeit des unzweifelhaft anwesenden Eisenoxyduls nichts mehr im Wege. — Von hervorragender Wichtigkeit ist das Vorkommen in der von Basalt durchbrochenen Grauwacke des

³⁸⁾ *J. Nöggerath*, Das Gebirge in Rheinland-Westphalen. Bonn, 1822. I, S. 118, 122. *H. v. Dechen*, Geogn. Uebers. d. Reg.-Bez. Arnsberg in Verhandl. d. naturh. Ver. d. preuss. Rheinl. u. Westphalens. Bonn, 1855. XII, S. 206, 210, 223.

Kaeusersteimel bei *Kausen* im *Westerwald*. Hier bestehen die Gänge vorwiegend aus Brauneisenstein, Kupfer, Rothkupfererz, mehreren anderen Kupfererzen und Quarz, und lassen über die völlig mit der Theorie übereinstimmende Bildungsweise der Reductionsproducte um so weniger einen Zweifel übrig, als die Nähe der vulkanischen Massen die nöthige Wärme von selbst bedingt. ³⁹⁾

In dem in Thonschiefer und Grauwacke aufsetzenden Gange von *Holzappel* an der *Lahn* ist Gediengen-Kupfer in Krystallen und haarförmiges Silber in der Nähe von Querklüften des Ganges mit Bleiglanz, Blende, Fahlerz, Kupferkies, Quarz, Brauneisenstein, Schwerspath, Kalkspath, Bitterspath als „ungemeine Seltenheit“ vorgekommen. In den oberen Teufen waren die Schwefelmetalle in verschiedene oxydische Salze verwandelt. ⁴⁰⁾

Ueber das Vorkommen von Gediengen-Kupfer, Rothkupfererz und anderen oxydischen Verbindungen in einem zwischen *Kreuznach* und *Bingen* im *Nahe*-Thal auftretenden Conglomerat der Steinkohlen-Formation habe ich keine nähere Kenntniss mir verschaffen können. ⁴¹⁾

Dagegen wird das vielbesprochene Kupfer des Mandelsteins von *Oberstein* ebenso wie das höchst bedeutungsvolle Vorkommen im Basalt von *Rheinbreitbach* und *Linz* am *Rhein* später eingehender untersucht.

Das von *R. Ludwig* (a. a. O. S. 181) angeführte Erzvorkommen von *Reichenbach* bei *Darmstadt* im *Odenwalde* spricht, wie ich glaube, auch ohne Rücksicht auf die Aehnlichkeit mit den Ural'schen Lagern entschieden für die Eisenoxydul-Theorie. „Auf dem Wechsel von Syenit und Granulit ist ein mächtiges Quarzlager, welches, wie zahlreiche Pseudomorphosen belehren, entstand, indem Rieselerde ein Schwerspathlager verdrängte. Der Syenit führt in der Nähe dieses Quarzes Kupfer- und Schwefelkies, welche in derselben Weise, wie die gleichen Schwefelmetalle des Urals, in Gediengen-Kupfer, Rothkupfererz, Ziegelerz, Kupferlasur und Malachit

³⁹⁾ Vergl. hierüber auch *J. R. Blum*, Pseudomorphosen S. 20, welcher bei Besprechung der später noch zu erwähnenden Pseudomorphosen des Kupfers nach Kupferoxydul ebenfalls zu der Ueberzeugung gelangt, dass hier Eisenoxydul reducirend gewirkt habe.

⁴⁰⁾ *Bauer* in *Karsten und Dechen*, Archiv 1840. XV, 1. Heft, S. 148 u. 152.

⁴¹⁾ *De la Beche*, Handb. der Geognosie von *H. v. Dechen*, Berlin, 1832. S. 604.

übergegangen sind. Der Syenit ward dabei zu einer thonigen Masse.“

Aus der Schweiz war bis vor Kurzem kein Fundort gediegenen Kupfers bekannt. Um so interessanter ist *D. F. Wiser's* erste Mittheilung hierüber, als sie eine grosse Aehnlichkeit des Vorkommens mit dem des Lake Superior anzudeuten scheint.⁴²⁾ Am Flumser Berg unterhalb *Brod* im Bezirk *Sarganz*, Kanton *St. Gallen* fand man Gediegen-Kupfer verwachsen mit Gediegen-Silber und in Begleitung von Rothkupfererz, Kieselkupfer, Kupferlasur und Quarz auf einem feinkörnigen braunrothen, dem Quarzit ähnlichen, Gestein. Sollte dieser Fund bei weiterer Nachforschung zu der Aufschliessung eines Kupferlagers führen, so würden wir sicherlich einen neuen sprechenden Beleg für die Eisenoxydul-Theorie erhalten.

Eines ähnlichen Vorkommens von der kleinen Insel *Guldholmen* bei der Stadt *Mohr* am *Christianiafjord* im südlichen *Norwegen*, mit welchem uns *Scheerer* bekannt macht⁴³⁾, werden wir später noch einmal erwähnen müssen. „Ein Mandelstein-Porphyr ist daselbst in Contact mit rothem Sandstein; die Blasenräume jenes Porphyrs werden von Kalkspath, Laumontit, Prehnit u. s. w. erfüllt, denen sich hin und wieder Gediegen-Kupfer beigesellt; kleinere Mandeln bestehen mitunter auch ganz aus Metall.“ Von *Arendal* und anderen Orten *Norwegens* ist Gediegen-Kupfer in und auf Serpentin, indessen überall hier und in *Schweden* nur in sehr geringen Mengen gefunden worden. Charakteristisch ist es, dass grade auf dem gewaltigen Riesstocke *Fahlun's*, auf welchem so viele secundäre Zersetzungsproducte des Gesteines die Kupfererze umschliessen, von letzteren selbst weder Kupfer noch Rothkupfererz noch andere Umwandlungsproducte vorkommen; eine Thatsache, die beispielsweise am *Rammelsberge* im *Harz* ihr Analogon findet. An den sonstigen Fundorten, welche *Hisinger*⁴⁴⁾ anführt, erscheint das gediegene Metall in so enger Verbindung mit den Eisenerzen, welche *Schwedens* eigentlichen Erz-Reichthum ausmachen, dass ich bei näherer Durchsicht der Angaben auch trotz des hie und da gefundenen Erdpechs die Eisenoxydul-Theorie für die wahrscheinlichste halten muss.

⁴²⁾ *D. F. Wiser* in *Leonhard und Bronn*, N. Jahrb. 1863. S. 697.

⁴³⁾ *Scheerer* in *Leonhard und Bronn*, N. J. 1853. S. 192.

⁴⁴⁾ *W. Hisinger*, Versuch einer mineral. Geographie Schwedens. Uebers. v. *K. A. Blöde*, Freiberg, 1819. S. 64, 120, 130, 142, 209, 238, 299, 528.

Ueber das von *E. de Beaumont* (*Cotta*, Gangstudien 1, 348) als eine der interessantesten Fundstätten bezeichnete Kupfer-Vorkommen in *Toscana*, wo kiesige Erze (gewöhnlich Kupferkies), Rothkupfererz und Gediengen-Kupfer in einem Serpentinegestein auftreten, habe ich leider nichts Näheres erfahren können; die entschieden eruptive Natur der Lagerstätte lässt aber auch hier einen neuen Beleg für die Eisenoxydul-Theorie vermuthen.

Das Kupfer auf den Erzgängen von Klein-Namaqualand und Damaraland in Süd-Africa.

Diese in neuerer Zeit von *Zerrenner*, *Delesse* und *Knop* beschriebenen Lagerstätten bieten in vieler Hinsicht höchst interessante Erscheinungen dar⁴⁵⁾, nicht allein wegen ihrer theilweisen Aehnlichkeit mit denen von *Cornwall* und ihres bedeutungsvollen Gehaltes an Gold (und Silber?), sondern vor Allem wegen der Eigenthümlichkeiten im Vorkommen des Kupfers und Kupferoxyduls, welche *Knop* zur verallgemeinerten Aufstellung der Säuren-Theorie veranlassten.

Die Gänge finden sich in beiden Gegenden in krystallinischen Schiefern (Gneiss, Glimmer- und Thon-Schiefer) und Granit, in welchem letzteren sie indess meist in Nester und Einsprenglinge zerfahren. Die Erze, welche sie führen, sind: Kupferkies, Buntkupfererz, Kupferglanz, Kupferindig (Damaraland), Markasit, Pyrit, Fahlerz, Rothkupfererz (sehr häufig), Ziegelerz, Kupferpecherz, Malachit (überall verbreitet, aber in geringer Menge), Kupferlasur (selten), Kieselkupfer (sehr verbreitet und in grossen Mengen), Gediengen-Kupfer, Gold, Eisenglanz (Damaraland), Eisenoxyd (Brauneisenstein) in den verschiedensten Varietäten als „Eiserner Hut“. Die Gangart, in der diese Erze brechen, besteht vorwiegend aus Quarz, welcher innig mit den Erzen verwachsen ist, theils krystallinisch, theils traubig ist und Blättchen von Glimmer, so wie Trümmer des Nebengesteins umschliesst. Ausserst selten ist Kalkspath; dagegen sind in Namaqualand Gyps, krystallisirt und fasrig, und in Damaraland Schwerspath, krystallisirt (in Begleitung von Malachit und Lasur) und in inniger Vermengung mit Ziegelerz und Kupferpecherz, beobachtet worden. Ausserdem wird von Namaqualand

⁴⁵⁾ Delesse in Leonhard und Bronn. N. J. 1857. S. 350. 1860. S. 356; A. Knop, Ibid. 1861. S. 513—550.

noch ein bräunlich-gelbes Steinmark, welches die Gangräume ausfüllt und die Erze häufig umschliesst, und von Damaraland eine weiche, oft mulmige, stark Eisen-haltige Masse angeführt. In der räumlichen Lagerung der Erze und Gangarten zeigt sich ein ausgeprägter Unterschied oberer und unterer Teufen; die kiesigen Erze in der Tiefe, die oxydischen Erze und die gediegenen Metalle in dem „Eisernen Hut“. Auf der Matchless-Mine in Damaraland folgen Ziegelerz, Malachit, Kieselkupfer, Rothkupfererz und Gediegen-Kupfer auf einander von oben nach unten; das Kupfer durchzieht den ganzen Stock und dringt auch in die Klüfte des Nebengesteins, wie es denn auch an den Saalbändern in den Zersetzungsproducten des Nebengesteins eingesprengt ist.

Unleugbar zeigen diese Verhältnisse eine gewisse Aehnlichkeit mit denjenigen Cornwall's; allein grade in Betreff des Kupfers weichen sie beträchtlich ab. In Namaqualand nämlich erscheint das gediegene Metall überhaupt nur selten und in geringer Menge bei überwiegend viel Rothkupfererz, während in Cornwall wie bekannt beide in gleichmässigerer Vertheilung und inniger Verwachsung gefunden werden; und in Damaraland, wo es viel häufiger ist, zeigt es so eigenthümliche und abweichende Erscheinungen, wie wir sie kaum an einem andern Orte bisher beobachtet sehen. Ganz im Gegensatze zu den dichten, massigen Blechen, Platten und Klumpen anderer Fundstätten trifft man es hier nur in dendritischen Formen und besonders häufig in pseudomorphen Bildungen nach Rothkupfererz, welche sonst zu den Seltenheiten einzelner Orte (Reichenbach, Rausen, Cornwall, Cuba) gehören. „Diese Pseudomorphosen kommen in grossen Massen in Gestalt von unregelmässig geformten Knollen und dicken Platten entweder für sich oder im Zusammenhange mit Dendriten vor“, und Knop beschreibt sogar eine fast $4\frac{1}{2}$ Pfund schwere Platte als pseudomorph nach Rothkupfererz. Wenn nun die Aehnlichkeit des geognostischen Baues, der Erzführung im Allgemeinen, der Art und Menge der Gangarten mit Cornwall's Gängen die für letztere als zweifellos angenommene Bildungsweise des Kupfers auch für die Gänge unserer Gegenden sehr wahrcheinlich macht und in allen einzelnen Verhältnissen derselben eine wohl berechtigte Stütze erhält, so dass wir die Unterschiede lediglich durch einen verschiedenen Intensitätsgrad der wirksamen Processe erklären können, und wenn man, wie bereits kurz angedeutet und später ausführlicher erwiesen werden soll, auch das pseudomorphe Auftreten des Metalles nach Rothkupfer mit Leich-

tigkeit durch die Eisenoxydul-Theorie zu deuten vermag, so erscheint es überflüssig, für die dann nur in quantitativer Hinsicht abnormen Erscheinungen unserer Lagerstätten eine neue Erklärung aufzustellen. Allein die volle Berechtigung und zutreffende Richtigkeit der *Knop'schen Säuren-Theorie grade für diese Orte* lässt sich andererseits nicht in Abrede stellen, und scheint zugestandenermaassen die Bildung jener Pseudomorphosen noch besser zu erklären. Da diese eine primitive Entstehung des Oxyduls bedingen (welche nach unserer Theorie auf einem geringeren Intensitätsgrade des Processes beruhen würde), so gibt *Knop* für dieselbe zwei wohlbegründete Wege an; der eine durch Umwandlung des Kupferglanzes (s. oben S. 4), der andere durch Fällung des Gemenges von Eisen- und Kupfer-Vitriol durch Bicarbonate; welchen ersteren manche Vorkommnisse der Gruben (Kupferglanz-Knollen), welchen letzteren experimentelle Belege veranschaulichen. Aus diesem Kupferoxydul ist dann später durch die bei Verwitterung von Markasit entstandene Schwefelsäure in bekannter Weise das Kupfer gebildet und „in der dendritischen Form die Volumens-Verminderung, welche das Rothkupfererz bei der Zerlegung erfahren musste, gewissermaassen zu einem plastischen Ausdruck gelangt.“ Es ist bei dieser Erklärungsweise jedenfalls die Vereinfachung der Prozesse erreicht, dass keine höhere Temperatur der Lösungen nothwendig ist, sondern eine mehr oder weniger langsame Infiltration bei gewöhnlichen Verhältnissen genügt. Allein so wenig jener Umstand bei der eruptiven Natur der Lagerstätte ein entscheidender Einwand gegen die Eisenoxydul-Theorie sein würde, ebenso sehr scheint einerseits das Zurücktreten der Carbonate der Infiltration, andererseits die Fällung der Lösungen durch Bicarbonate dem späteren Wirken freier Schwefelsäure entgegenzustehen. Fasst man indess alles Für und Wider beider Theorien zusammen, so möchte man, wie ich glaube, für die Erzlagerstätten Süd-Africas der *Knop'schen Theorie* den Vorzug zuzusprechen, somit das Kupfer derselben zum Unterschiede von den bei Weitem meisten Fundorten als „tertiäres Product“ zu bezeichnen und die Umwandlungen der primitiven Schwefelerze unter die *neogenen* zu rechnen haben.

Das Kupfer auf anderen ausser europäischen Lagerstätten.

Hier muss ich mich leider mit äusserst kurzen Angaben begnügen, da entweder eine genauere Kenntniss überhaupt noch fehlt,

oder mir deren literarische Quelle unzugänglich war. Es ist dies grade deshalb zu bedauern, weil die Massen gediegenen Kupfers dieser Fundstätten an Grösse meist denen des Lake Superior nahe kommen und also hinsichtlich ihres Vorkommens ein gleich hohes Interesse erregen würden. In *Brasilien* z. B. sind ungeheure Klumpen gefunden worden; einen von 2616 Pfund, überdeckt mit Malachit und Eisenocher, führt *Leonhard* (Handbuch) an. In *Chile* und *Mexico* ist das Kupfer zwar weniger zu solchen Massen vereinigt, aber sonst in nicht geringerer Menge vorhanden. Eine instructive Stufe von *Mexico* (*Xonotla*?) aus der Sammlung meines Vaters zeigt Gediegen-Kupfer, Rothkupfererz, Kieselkupfer mit Beimengung von Malachit, hellen Quarz und ein thoniges Zersetzungproduct in einer völlig breccienartigen Verwachsung, so dass hier ein energischer Process bei der Bildung des Metalles angedeutet ist. Das Rothkupfererz umgibt das Kupfer stets in dünnem Ueberzuge. Von *Japans* Erzlagerstätten, die uns das altberühmte japanische Kupfer in so grosser Menge liefern, ist mir bis jetzt nichts Näheres bekannt geworden. Ueber das Kupfererz-Vorkommen von *Bengalen* (hauptsächlich bei *Landu*) hat *E. Stöhr*⁴⁶⁾ neuerdings ausführlichere Mittheilungen gemacht, welchen zufolge dasselbe im Allgemeinen demjenigen Süd-Africas sehr ähnlich ist. Das Gediegen-Kupfer erscheint „in moosförmigen Rosetten, auch Blättchen“; jedoch überhaupt selten und „immer dort, wo die Tagewasser zudringen konnten“. Nach Allem ist also hier der gleiche Process wie in Süd-Africa erfolgt, nämlich der der Reduction des Rothkupfererzes durch Säure. Jedenfalls gebe ich diesem den Vorzug vor der Wirkung organischer Substanzen, welche *Stöhr* an einer Stelle annehmen zu müssen glaubt.

Gewaltige Quantitäten Kupfer sendet dagegen *Australien* seit einigen Jahren zu uns herüber und ein nicht geringer Theil desselben ist bereits gediegen vorhanden gewesen. So viel ich erfahren, ist die Umgebung von *Adelaide* und in ihr die *Burra-Burra-Mine* der Hauptfundort, und das Vorkommen an sich um so interessanter, als einerseits viele Basalt-Durchbrüche den eruptiven Character der Gegenden bezeugen und andererseits das Silber und Gold in enger Vergesellschaftung mit dem Kupfer erscheinen.⁴⁷⁾

⁴⁶⁾ E. Stöhr in Leonhard und Bronn, N. J. 1864. S. 148 und 153.

⁴⁷⁾ A. L. Sack in Leonhard und Bronn, N. J. 1852. S. 332. G. Ulrich, Ibid. 1860. S. 79.

Gestattet man sich einen Schluss nach Analogie der bekannten Erscheinungen anderer Erzstätten, so gelangt man zu der Ueberzeugung, dass das Kupfer aller eben genannten Orte, mit alleiniger Ausnahme Bengalens, durch grossartige Processe, in denen das Eisenoxydul als Reductionsmittel diente, entstanden ist. Die Zukunft wird auch hierüber und hoffentlich bald eine sichere Entscheidung bringen!

C. Das Kupfer in lokalen Absonderungen der Trias-Schichten.

Die bisherigen Betrachtungen über das Vorkommen des Gediengen-Kupfer haben einen nahen Zusammenhang mit Eruptivmassen vielfältig erwiesen und zugleich die alte Ansicht mehrfach gestärkt, dass die Kupfererze im Allgemeinen an den Berührungsstellen eruptiver und sedimentärer oder metamorphischer Gesteine gefunden werden. Für diese Verhältnisse haben wir eine Theorie aufzustellen versucht, welche die Bildung des gediegenen Metalles erklärt. Es wird nun aber von Wichtigkeit sein, die Ausnahmen jener Regel kennen zu lernen und hinsichtlich der Theorie zu prüfen, — ein Unternehmen, dem wir die zwei folgenden Kapitel widmen wollen.

Der eine der Ausnahmefälle ist, dass das Kupfer nur in sedimentären Gesteinen auftritt.

Ein derartiges Vorkommen für kiesige und oxydische Erze des Kupfers ist ein ebenso häufiges wie leicht verständliches. Die permische Formation Russlands und zahlreiche Lokalitäten der Trias-Schichten⁴⁸⁾ geben dafür hinreichend viele und gute Beispiele, und sofern in ihnen das Rothkupfererz neben anderen Erzen beobachtet worden ist, werden wir sie später noch eingehender zu besprechen haben.

Höchst selten dagegen ist das *gediegene Metall* in dieser Weise gefunden; trotz eifrigen Suchens ist es mir nicht gelungen, ein anderes *sicheres* Beispiel hiefür aufzutreiben, als das der *Insel Helgoland*. Dieses in so vieler Beziehung merkwürdige Eiland steht auch hierin einzig da, und ich glaube, dass diesem besonderen Vorkommen des Kupfers von der wissenschaftlichen Welt nicht

⁴⁸⁾ F. v. Alberti, Beitrag zu einer Monographie des Bunten Sandsteins, Muschelkalks und Keupers. Stuttgart und Tübingen, 1834. S. 204 ff., 210, 288.

die verdiente Beachtung geschenkt worden ist. Ausser von *Fr. Hoffmann*, der nur eine kurze Notiz hinterlassen hat, und von meinem Vater, welcher in seinem Werke über Helgoland zuerst eingehende Nachforschungen über das Kupfer anstellte und eigenhändig eine grosse Suite verschiedenartigster Vorkommnisse sammelte⁴⁹⁾, ist eigentlich nie wieder auf diesen Fundort aufmerksam gemacht. *Quenstedt* führt in der neuesten Ausgabe seines „Handbuchs“ sogar noch die alten irrthümlichen Angaben *Hoffmann's* an.

Die braunen Schieferletten des Felsens, welche höchst wahrscheinlich als das oberste Glied des bunten Sandsteins zu betrachten sind, zeigen an der zerrissenen Westseite desselben, mit grauen Sandsteinschichten wechselnd, einen nicht unbeträchtlichen Gehalt an Kupfer und Kupfererzen. Von einer Kupfer-Klippe nördlich des Eilandes, in welcher die Fischer, wie *Hoffmann* berichtet, das gediegene Kupfer haben sitzen sehen wollen, konnte mein Vater seiner Zeit Nichts erfahren und weiss auch heute Niemand etwas. Je nach dem Muttergestein ist auch das Auftreten der Erze verschieden; in dem dichten grauen Sandstein sieht man eine gleichmässig grüne Imprägnation, wesentlich von Kieselkupfer, und zahlreiche Schnüre von dichtem Rothkupfererz und Ziegelerz, aus welchen nur selten deutlich gediegenes Metall herausragt; in dem rothbraunen, Carbonat-reichen Letten finden sich grosse und kleine Drusenräume in Menge, welche von Kalkspath-Krystallen (spitze Rhomboëder), Kieselkupfer und Malachit ausgekleidet werden und in denen neben sehr geringen Mengen Kupferschwärze das Kupfer in Dendriten und zarten Blechen bis dünnen Anflügen abgeschieden ist. Rothkupfererz kommt hier meist gar nicht vor, ausser in selbstständigen Absonderungen, welche dann auch Schwefelkupfer enthalten. Der Hauptsitz des Kupfers und Rothkupfererzes scheint aber der graue Sandstein zu sein; denn zwei ausgezeichnete Fundstücke aus der Suite meines Vaters, welche aus massigem, von dichtem Rothkupfererz eng umschlossenem, Kupfer bestehen und das Gewicht von 54 grm. und 76 grm. besitzen, zeigen ausser etwas Kieselkupfer und Malachit Fragmente jenes grauen Sandsteins auf ihrer Oberfläche eingebettet. Auch steht mit dieser Folgerung die eigenthümliche Erscheinung im Einklang, dass die erwähnten Drusen des

⁴⁹⁾ *Fr. Hoffmann* in *Gilbert, Annalen der Physik*. 1822. LXX, S. 434.
K. W. M. Wibel, Die Insel Helgoland. Mit Karten. Hamburg, 1848. 4^o. S. 91 ff.

braunen Lettens fast ohne Ausnahme von einer grösseren oder kleineren Zone *völlig entfärbten*, grauen Gesteins umgeben sind, dass also die Ansammlung des Kupfers eine Veränderung im Letten bewirkt zu haben scheint. Worin diese besteht, vermag ich nicht einmal zu vermuthen. Ein Auszug des rothen Lettens mit Salzsäure gibt nach Ausfällung des Eisens und der Thonerde durch Ammoniak mit Ferrocyankalium noch eine sehr deutliche Kupfer-Reaction; da indess das Eisenoxyd der eigentlich färbende Bestandtheil ist, so müsste entweder eine Reduction zu Eisenoxydul oder ein etwas unverständliches mechanisches Fortdrängen der Entfärbung zu Grunde liegen. Neben diesen Thatsachen ist es noch von besonderer Bedeutung, dass nicht nur Kalksulfat, als Fasergyps in 1—1½ Zoll mächtigen Lagen zwischen dem Letten, und Strontiansulfat, als Coelestin in Drusen der bunten Mergel, sondern sogar *gediegenes Silber* in kleinen drahtförmigen Verästelungen der Kupfer-führenden Schichten gefunden wurde; denn überblickt man nunmehr Alles im Zusammenhange, so muss man gestehen, dass so aussergewöhnlich auch die Lagerungsweise des Kupfers und seiner Erze sein mag, die Art des Vorkommens selbst doch merkwürdig mit allen sonstigen Fundstätten übereinstimmt. Es fehlt weder an den Anzeichen für die primitiven Kiese, noch an Hindeutungen auf einen hier stattgehabten Reductionsprocess und die dadurch bedingten Producte. An und für sich betrachtet, muss es unzweifelhaft schwer sein, die Bildung des Metalles an dieser Stelle zu begreifen, und um sich dieser Schwierigkeit zu entziehen, hat man sich hie und da zu den abenteuerlichsten Ausflüchten verleiten lassen. Eine Reduction durch organische Substanzen wird höchst unwahrscheinlich, sobald man erfährt, dass keinerlei Reste von solchen im Gestein des Felsens aufgefunden sind; eine Wirkung freier Säure auf primäres Rothkupfer ist wegen der Menge vorhandenen Kalkcarbonats unglaublich und wird direkt durch das Nebeneinandervorkommen beider Substanzen widerlegt. Es bleibt daher einzig die Eisenoxydul-Theorie übrig. An dem Eisenoxydul hat es gewiss nicht gefehlt (der Sandstein ist ja völlig von Eisenoxyd imprägnirt) und die nothwendige höhere Temperatur ist wenigstens nicht als unmöglich von der Hand zu weisen, zumal sie in abgeschlossenen Drusenräumen und Klüften lange Zeit hindurch wirkend wohl um ein Beträchtliches niedriger als 200° sein konnte, um dennoch die Reduction zu veranlassen. Ich glaube deshalb mich nicht zu irren, wenn ich

sage, dass erst durch die *Eisenoxydul-Theorie* ein einigermaassen befriedigendes Verständniss für das *Kupfer-Vorkommen* von *Helgoland* verschafft wird, auf welches man sonst durchaus verzichten müsste.

D. Das Kupfer in eruptiven Gesteinen.

Der zweite und dem eben besprochenen entgegengesetzte Ausnahmefall im Vorkommen des Gediengen-Kupfer ist das Auftreten desselben *nur in eruptiven Gesteinen, ohne jegliche Gegenwart von Sedimentär-Gebilden*. Im strengsten Sinne dürfte sich auch dieses im Ganzen auf einige wenige Fälle beschränken, da z. B. auf dem berühmten Gange von Rheinbreitbach die Grauwacken- und Thonschiefer-Massen in einem entschiedenen Zusammenhange mit jenen stehen, und andernfalls auch mehrere der früheren Vorkommnisse (z. B. von Siegen, Rausen) an dieser Stelle zu betrachten wären. Allein es ist so gebräuchlich geworden, von dem „Kupfer im Basalt des Virnebergs“ zu reden, dass ich dasselbe unter dieses besondere Kapitel stellen zu dürfen glaubte.

Der durch viele andere Eigenthümlichkeiten (Kupferoxyd-Phosphate, Chalkotrichit) schon hinlänglich ausgezeichnete Kupfergang im Basalte des *Virnebergs* bei *Rheinbreitbach* hat seit langer Zeit die Aufmerksamkeit der Forscher dadurch auf sich gezogen, dass in ihm eine aussergewöhnlich enge Beziehung zwischen dem Eruptivgestein und der Bildung des Kupfers sich offenbarte. Die zahlreichen Versuche aber, hiefür eine genügende Aufklärung zu finden, sind mehr oder weniger erfolglos geblieben; keiner konnte sich eine *allgemeine* Anerkennung erringen. Auch die Reduction durch organische Substanzen, die einzige, welche einigermaassen annehmbar erschien, ist von vielen Seiten mit grösstem Rechte bezweifelt worden.

Nachdem wir in den vorigen Betrachtungen das Kupfer fast aller Fundorte naturgemäss aus der Reductionswirkung des Eisenoxyduls entstehen sahen, scheint es mir nunmehr unzweifelhaft, dass auch für Rheinbreitbach die Eisenoxydul-Theorie die ebenso einzig zulässige wie natürlich folgende ist. Die genauere Einsicht in die Lagerungsweise, die Gangarten und Erze des Kupfers wird hier wie sonst diese Ueberzeugung rechtfertigen; um jedoch

Wiederholungen zu vermeiden, beschränke ich mich auf einige Bemerkungen und verweise auf die angegebene Literatur.⁵⁰⁾ Wie immer gehen auch hier die oxydischen Erze in der Tiefe in geschwefelte (vorwiegend Kupferglanz und Buntkupfererz) über. Es hat also von vornherein sicher nicht an dem nöthigen Eisenoxydul gefehlt; denn eine zuvörderst oxydirende Thätigkeit von Wasser, welches die Vitriole bildete, wird auch schon von Burat angenommen. Dass nun dieses zudringen konnte, so lange eine höhere Temperatur herrschte, wird kaum Bedenken erregen, und dass unter solchen Verhältnissen ein der Theorie entsprechender Reductionsprocess erfolgen musste, folgt daraus von selbst. Als direkte Belege hiefür finden wir andererseits die weitgreifende Zersetzung des Basalts in schmutziggrünen Bol, der vielfach von dünnem Kupferblech durchzogen und wenn auch nicht Eisenoxydreicher, doch Eisenoxydul-ärmer ist als der frische Basalt (Analysen von Rhodius), wodurch zugleich die Mitwirkung des letzteren am Prozesse angedeutet wird. Sodann ist neugebildeter Quarz die (eigentliche Gangart, und das Eisenoxyd erscheint als dichter und rothlicher Brauneisenstein wieder. Ausser in dem erwähnten Bol kommt das Kupfer in grosser Menge in völliger Durchwachsung mit einer aus unverändertem bis halb in Hornstein verändertem Basalt und aus reinem Quarz bestehenden Breccie vor, wie eine schöne vor mir liegende Stufe zeigt, und bekundet dadurch einen ziemlich energischen Process. Die Bildung des Rothkupfererzes und der übrigen Erze hängt in gleich natürlicher Weise mit diesem zusammen, wie wir es an anderen Lokalitäten erfahren, und der so eigenthümliche Reichthum an Phosphaten ist ganz unabhängig von jenem durch irgend welchen zufälligen Umstand zu erklären. Schwieriger für die Erklärung erscheinen diejenigen Fundstätten des Metalles, welche im strengeren Sinne in dieses Kapitel gehören. Von ihnen sind mir nachfolgende bekannt geworden. Ludwig (a. a. O. S. 126) spricht von Blasenräumen im Basalte von Linz am Rhein, welche mit „Kupferglanz, Kupferindig, Malachit, Kupferroth, Gediengen-Kupfer und Gediengen-Silber“ aus-

⁵⁰⁾ J. J. Nöggerath, Mineral. Studien über die Gebirge am Niederrhein. Frankfurt am Main, 1808. S. 232—244; Derselbe in Leonhard, Taschenbuch für Miner. VIII, 1 Abth. 1814. S. 310; Derselbe in Leonhard u. Brönn, N. J. 1846. S. 457; R. Rhodius in Ann. der Chem. und Pharm. 1847. LXIII, S. 212 ff.; A. Burat in Leonhard u. Brönn, N. J. 1851. S. 613.

gekleidet sind. Bekannter sind die Einschlüsse von Kupfer, Rothkupfererz und Prehnit im Melaphyr-Mandelstein von *Reichenbach bei Oberstein*, von Kupfer, Kupfergrün, Chabasit etc. im Dolerit-Mandelstein der *Faröen* (besonders auf *Naalsöe*) und von Kupfer, Kalkspath, Laumontit und Prehnit in dem bereits erwähnten Mandelstein-Porphyr der Insel *Guldholmen* in *Norwegen* (S. 127). Auch diese Vorkommnisse aber sind einzig und allein durch die Eisenoxydul-Theorie erklärbar. Mag das Primitiverz, welches in dem Eruptivgestein eingeschlossen war, gewesen sein, welches es wolle, sobald nur Wasser in die Blasenräume drang, wurde auch Eisenoxydul zugeführt, wie dies zahlreiche mit Sphärosiderit ausgefüllte Mandeln beweisen. Und wenn das unvermengte Zusammenkommen von Kupfer und Silber einen „feurigen Fluss“ der Metalle und des Gesteines allerdings ausschliessen, so ist doch keineswegs eine zwingende Folge, dass bei der secundären Umwandlung des ehemaligen Rauminhaltes das Gestein „längst erkaltet“ war. Vielmehr sprechen die in Begleitung der Erze auftretenden bestimmt charakterisirten Mineralsubstanzen (Prehnit, Chabasit etc.) grade für eine höhere Temperatur, wie wir bereits mehrfach zu beobachten Gelegenheit hatten. Das resultirende Eisenoxyd geht entweder in das Gestein über oder mengt sich den neuentstandenen Silicaten bei, wie denn z. B. der Prehnit von *Reichenbach* nach *Laugier* 3% Eisenoxyd enthält. Mithin sind hier alle Bedingungen des Processes so vollständig erfüllt, dass an seiner Thätigkeit nicht zu zweifeln ist, trotzdem noch *Suckow* von seiner der unsrigen nahe verwandten Theorie meint, sie müsse „total scheitern, sobald man ihr solche Erscheinungen als Probleme vorlegt.“

Anhangsweise sei hier noch des eigenthümlichen und interessanten Vorkommens von Kupfer im Thonstein-Porphyr von *Zwickau* erwähnt⁵¹⁾, welches in Platten und Blechen bis zu 1 Linie Stärke meist saigere, seltener söhlige Klüfte erfüllt. Näheres ist mir leider nicht bekannt geworden, so dass ich auf den Versuch einer Erklärung verzichten muss. Ein vor mir liegendes Stück einer solchen Platte hat eine sehr warzige Oberfläche, die einzelne Quarz-Körner eingebettet enthält, und sie widerspricht in ihrer dichten Structur dem sonst der Vermuthung nahe liegenden *Knop'schen* Bildungsprocess durchaus. Vielleicht steht daher auch dieses Kupfer in Zusammenhang mit der Bildung des Porphyrs!

⁵¹⁾ A. v. Gutbier in *Leonhard u. Bronn*, N. J. 1843. S. 460.

E. Das Kupfer an Pseudomorphosen.

Die allgemeine Bedeutung der Pseudomorphosen und besonders der *Umwandlungspseudomorphosen* für unsere Kenntniss der Bildung und Zersetzung der Mineralien beruht auf der Voraussetzung, dass ihre Entstehung durch dieselben Processe bewirkt worden, wie die der gleichen Substanzen in den Gängen überhaupt. Wenn diese Gleichheit der Verhältnisse im Grossen und Ganzen gewiss zugegeben werden muss, so wird offenbar eine Untersuchung des Kupfers an Pseudomorphosen gradezu ein Prüfstein werden können, ob die im Vorigen für die Lagerstätten angenommenen Bildungsprocesse nicht nur zulässig, sondern der Natur völlig und einzig entsprechend sind. Die Beobachtung des Kupfers an Pseudomorphosen ebensowohl als Primitivsubstanz, wie als Umwandlungsproduct gehört zu den Seltenheiten; für uns ist hier nur der letztere Fall von Wichtigkeit, da wir nur aus ihm Schlüsse auf die Bildung des Metalles zu ziehen vermögen, und von einem um so grösseren Interesse, als grade hier überzeugende Erklärungen bisher entbehrt und die Erscheinungen zum Theil sogar „räthselhaft“ bezeichnet wurden.

Schon mehrfach ist der Pseudomorphosen von *Kupfer nach Rothkupfererz* erwähnt; sie sind es ja, welche den beiden hervorragenderen Theorien *Suckow's* und *Knop's* zur Grundlage dienen, indem sie eine secundäre Entstehung des Metalles aus dem Oxydul thatsächlich belegen. Auf welchem Wege diese stattfand, mögen uns die einzelnen Beobachtungen lehren.⁵²⁾

Auf der Grube *Kausersteimel* im *Westerwald* (oben S. 126) fand *Blum* „oktaëdrische Krystalle von Rothkupfererz, zum Theil freiaufsitzend, meistens aber mit fasrigem Brauneisenstein oder Stilpnosiderit überzogen, welche alle Grade der Umwandlung zu Gediegen-Kupfer wahrnehmen lassen“ und spricht die Vermuthung aus, dass hier das Eisenoxydul desoxydirend auf das Kupferoxydul gewirkt habe, „indem die freistehenden Krystalle meist noch unversehrt sind, oder doch nur da eine Veränderung erlitten haben,

⁵²⁾ Die betreffende Literatur ist: J. R. Blum, Pseudomorphosen. S. 19. II. Nachtr., S. 15. III. Nachtr., S. 19; G. Suckow, a. a. O. S. 186 ff.; Breithaupt in G. Bischof, Lebrb. II. S. 2045; Sillem in Leonhard u. Bronn, N. J. 1851. S. 385. A. Knop, Ibid. 1861. S. 521, 523, 529, 547; Hauchecorne in Zeitschr. d. Deutsch. Geol. Ges. 1857. IX, S. 558.

wo sie mit jenem in Berührung kamen, während die umhüllten Krystalle grösstentheils oder ganz zu Gediengen-Kupfer wurden“. Im Blasenraum eines Mandelsteins von *Reichenbach* bei *Oberstein* (S. 137) beobachtete derselbe Forscher einen entkanteten Würfel von Kupfer mit einem Kern von Rothkupfererz, welcher in strahligem Prehnit eingeschlossen ist, hält es aber für unmöglich anzugeben, „welche Umstände diese Desoxydation bewirkten“. Dies kann indess nach unseren früheren Bemerkungen durchaus nicht schwer fallen; der Eisenoxyd-haltige Prehnit nimmt hier dieselbe Stelle ein, welche bei den Pseudomorphosen vom *Westerwald* der *Brauneisenstein* hatte, und wenn daher dort der Rückschluss gerechtfertigt war, so ist auch hier das Eisenoxydul das reducirende Agens gewesen.

Die gleichen Pseudomorphosen von *Pensance* in *Cornwall*, von *Nischne-Tagilsk* am *Ural* und von *Cuba* lassen des Mangels näherer Angaben wegen keine Vermuthung über ihre Bildung zu; allein mit Berücksichtigung der früher (S. 79 und 113) gegebenen Beweise, dass das Kupfer dieser Orte durch Reduction mittels Eisenoxydul entstanden ist, kann man kaum mehr über den hiermit und mit den vorigen Pseudomorphosen übereinstimmenden Process in Zweifel sein.

So wie wir aber sahen, dass es Lagerstätten gibt, auf denen in der That das Kupfer aus dem Kupferoxydul gemäss der *Knop'schen Säuren-Theorie* hervorging, ebenso finden wir, und natürlich vorwiegend an diesen Orten selbst, auch Pseudomorphosen in dieser Art gebildet. *Knop* beschreibt ein solches Vorkommen in grossen Massen von der *Matchlessmine* in *Damaraland* (oben S. 128) und gibt durch künstliche Nachbildung derartiger Aftergestalten den überzeugendsten Beleg für die Möglichkeit dieses Bildungsweges. Allein auch hier ist die Beobachtung, dass häufig Rothkupfererz-Krystalle von *Innen nach Aussen* in Gediengen-Kupfer verwandelt erscheinen, eher geeignet gegen als für jene Theorie zu entscheiden, da es doch sicher undenkbar ist, es sei freie Säure in das Innere gedrungen und habe hier die Umwandlung bewirkt, ohne die aus derselben Substanz bestehende Oberfläche anzugreifen. Es wäre hiefür nur die Annahme möglich, dass eine anfänglich gebildete völlige Pseudomorphose später ohne Verlust der Form wieder von Rothkupfererz überzogen wurde; jenes durch freie Säure, dieses durch wiederholte Fällung neu hinzugetretener Kupferoxyd-Lösung mittels Carbonaten. Sollte aber Dies nicht weit hypothetischer sein,

als wenn man die Wiederholung der Prozesse gemäss der Eisenoxydul-Theorie erklärt, indem das zuerst gebildete Kupferoxydul durch einen vorübergehend stärkeren Zutritt von Eisenoxydul-Salz reducirt und das Metall sodann wieder mit Kupferoxydul überkleidet wurde? Wenn auch nicht gerade für die Pseudomorphosen von Damaraland, für welche ich immerhin die Säuren-Theorie vorziehe, so möchte ich doch für die von *Hauchecorne* beschriebene ähnliche Pseudomorphose (von *Cornwall*?) die letztere Erklärung für zutreffender halten, da an ihrer Lagerstätte die Wirkung des Eisenoxyduls erwiesen ist.

Höchst lehrreich und beweiskräftig sind in genetischer Beziehung die Pseudomorphosen von *Brauneisenstein* und *Stilpnosiderit* nach *Rothkupfererz*.⁵³⁾ Sie ergänzen gewissermaassen alle eben ausgesprochenen Ansichten; denn die octaëdrischen Krystalle des Eisenoxydhydrats umschliessen entweder noch das ursprüngliche Oxydul, oder es ist in ihnen dasselbe zu Gediengen-Kupfer verwandelt, oder sie sind (jedoch äusserst selten) hohl. Von derselben Grube *Kausersteimel* herrührend, von welcher oben einfache Pseudomorphosen von Gediengen-Kupfer nach *Rothkupfererz* angeführt wurden, erhalten wir nun in der Umhüllung des Kupferoxyduls durch Eisenoxyd den Beleg für die Wirkung des Eisenoxyduls überhaupt, in der gleichzeitigen Umwandlung des ersteren zu Kupfer die thatsächliche Erklärung für jene Pseudomorphosen, und endlich in der Beobachtung, dass „auf jenen Eisenoxydkrystallen öfter kleine Octaëder von *Rothkupfererz*“ aufsitzen, die unwiderlegliche Bestätigung für die oben berührte Periodicität in der Gegenwart des Eisenoxyduls. Wir vermögen aber sogar noch weiter zu verfolgen, woher die in letzterem Falle erforderliche Kupfersalz-Lösung kam; denn das Hohlsein einzelner Afterkrystalle zeigt ein Fortführen gebildeter Kupfersalze an, und indem diese die Eisenoxyd-Schicht durchdrangen und mit Eisenoxydul-Lösung in Berührung traten, fand sofort eine erneute Reduction zu *Rothkupfererz* Statt. Dass jene Salze Carbonate waren, wird durch die beobachtete Ausfüllung einzelner Hohlräume mit Malachit wahrscheinlich gemacht; dass es aber nicht genügt, die Bildung des Kupfers durch freie Kohlensäure zu erklären, wie *Bischof* vermuthet, wird aus dem Gesagten erhellen.

⁵³⁾ J. R. Blum, a. a. O. S. 297, II. Nachtr., S. 115; G. Bischof, Lehrbuch II, S. 1339.

Es bieten demnach die Pseudomorphosen, in welchen das Gediegen-Kupfer als Umwandlungsproduct erscheint, zum grössten Theile die augenscheinlichsten Beweise für die Eisenoxydul-Theorie dar, und beschliessen so die Reihe der Prüfungsmittel für deren Richtigkeit in der günstigsten Art. Nur in Ausnahmefällen ist hier wie überhaupt ein anderer Bildungsweg des Kupfers angedeutet. Allein zur völligen Sicherstellung bedarf es noch des experimentellen Nachweises, dass Kupferoxydul durch Eisenvitriol zu metallischem Kupfer reducirt werden kann. Im zweiten Abschnitte wurde gelegentlich (S. 32) gesagt, dass mit Kupferoxydul und Eisenoxydul-Carbonat, wie mit den durch Natron-Carbonat frisch gefällten Lösungen von Kupferchlorür und Eisenchlorür keine Reduction eintrat. Es mag daher hier eines andern Versuches gedacht werden, der besseren Erfolg hatte. Frisch bereitetes, gut ausgewaschenes Kupferoxydul wurde mit Wollastonit, viel Eisenvitriol und etwas Wasser in einer zugeschmolzenen Röhre ca. 4 Stunden erhitzt, worauf sich eine prächtige Reduction zu zahllosen kleinen Kupferkrystallen, neben Bildung des schwarzen Körpers (S. 38) und Verschwinden der Flüssigkeit, zeigte. Es ist daher nicht zu bezweifeln, dass man auf diesem Wege ebenso gut künstliche Pseudomorphosen herstellen kann, wie *Knop* sie durch Schwefelsäure erhielt; und es wird mithin die Annahme desselben Processes in der Natur fast überall gerechtfertigt sein.

Eine, wie mir scheint, sehr hübsche Frucht unserer bisherigen Untersuchungen ist die leicht und natürlich folgende Deutung einer bis jetzt unerklärten Beobachtung, nämlich der sogenannten *Pseudomorphosen von Kupfer nach Arragonit*.⁵⁴⁾ Der bis jetzt einzige Fundort dieser interessanten Bildungen ist *Corocoro* in *Peru*⁵⁵⁾, wo sie freilich in so grosser Menge auftreten, dass man sie zur Kupfer-Gewinnung einschmilzt. Die hexagonalen Gestalten

⁵⁴⁾ J. R. Blum, a. a. O. III. Nachtr. S. 254; A. Breithaupt in Leonhard und Bronn, N. J. 1853. S. 701; E. Söchting, Einschlüsse 312; in Zeitschr. für d. ges. Naturwissensch. Halle. II 30, V 370, X 165, XI 456 und in Zeitschr. der Deutsch. Geol. Ges. 1858. X 224; Kennigott in Pogg. Ann. C 467; D. Forbes in Kennigott, Uebers. miner. Forsch. 1861. S. 110.

⁵⁵⁾ Nach der übereinstimmenden Ansicht Söchting's, Whitney's (Sillim. Am. J. 1859. XXVIII, S. 12) und Anderer stammt das prächtige Exemplar der Göttinger Universitätsammlung keinesfalls vom Lake Superior, wie die Etiquette besagt, sondern auch wohl von Corocoro.

zeigen einen sehr verschiedenen Grad der Umwandlung; *Breithaupt* fand nur in den einspringenden Winkeln Gediengen-Kupfer, während *Söchting* und *Kenngott* völlige Umhüllung beobachteten, welche selbst bis zur beinahe gänzlichen Zerstörung des Arragonit-Kernes ging, so dass wir die fortschreitende Entwicklung einer Verdrängungspseudomorphose sehr schön darin erkennen. Wie aber ist deren Bildung selbst zu verstehen? *Söchting* vermag nichts weiter darüber auszusagen, als dass die Gegenwart von Arragonit auf eine Kupfer-Ausscheidung bei niedriger Temperatur hinweist. Mit Hülfe unserer nunmehrigen Kenntnisse über die Bildung des natürlichen Kupfers ergibt sich aber sehr einfach folgende Vorstellung: „Die Vitriole des Kupfers und Eisens traten bei höherer Temperatur mit den primären Arragonitkrystallen in Berührung; vorher ohne Wechselwirkung auf einander, war ihnen in diesem Augenblicke die Möglichkeit zu einer solchen gegeben, es erfolgte Reduction zu Kupfer, welches sich auf den Krystallen niederschlug, Oxydation zu Eisenoxyd und neben Entbindung von Kohlensäure Bildung von Gyps, welche weggeführt wurden.“ Dass diese Anschauung durchaus nicht eine blosser Umhüllung bedingt, sondern ebenso gut eine fortschreitende Verdrängung zulässt, ist leicht begreiflich, wenn man erwägt, dass der „rauhe, körnige, oft sehr poröse“ Ueberzug des Metalles ein Eindringen der Vitriolmenge in das Innere und ein Abführen der Zersetzungsproducte nach Aussen sehr wohl ermöglichte. Berücksichtigt man ferner, dass an dem Fundort dieser Pseudomorphosen auch solche von Gyps nach Arragonit vorkommen und dass das umhüllende Kupfer nach den Analysen von *Körber* 1,4 % Eisen (gewiss als Eisenoxyd!) enthält, so wird man von der überraschenden Harmonie zwischen Beobachtung und Theorie völlig überzeugt sein, und beipflichten, dass die von *Forbes* versuchte Erklärung (Fällung der Kupferlösung durch den Arragonit und Reduction des gebildeten Carbonats durch Schweflige Säure) weit weniger annehmbar ist.

Dass, wie angegeben, die Intensität des Processes in Corocoro eine verhältnissmässig geringe war, können wir aus noch anderen Thatsachen entnehmen, die ebenfalls für alles Gesagte neue Bestätigungen bieten. Der geschilderte Vorgang zeigt, warum wir es in den Bildungen von Corocoro mit wirklichen *Pseudomorphosen* und nicht nur mit *Perimorphosen* zu thun haben; denn es nahm hier das Material der primären Krystalle an dem Processe selbst Theil. Schon *Blum* macht mit Recht auf den Unterschied der ähnlichen

Erscheinungen vom *Lake Superior* aufmerksam, wo allerdings das Kupfer vielfältig als dicht anschliessender Ueberzug auf Kalkspath (Quarz u. a. Krystallen), aber durchaus ohne Beziehung zu der Substanz des umhüllten Minerals angetroffen wird. Der Grund, warum hier bei den scheinbar gleichen Bedingungen (Kalkcarbonat, Vitriole etc.) dennoch keine Pseudomorphosen entstanden, liegt einfach in der grossen Intensität des Processes, der eine gewissermaassen gleichzeitige Bildung aller Substanzen veranlasste und nur in höchst seltenen Fällen die in Wahrheit gleichen Erfordernisse zur Entwicklung solcher Pseudo-Gestalten eintreten liess. So finden wir zugleich die treffendste Deutung für die allerdings beobachteten *Pseudomorphosen von Kupfer nach Kalkspath* vom *Lake Superior*⁵⁶⁾, die trotz ihrer Seltenheit die wiederholte Bestätigung der Eisenoxydul-Theorie für diesen Ort wie für Corocoro nicht verkennen lassen.

F. Allgemeine Bemerkungen über das palaeogene Vorkommen des Kupfers.

Nachdem wir von allen Seiten unserem Gegenstande näher gerückt sind und die am Ende des ersten Abschnittes (S. 12) ausgesprochenen Bedingungen einer eingehenderen Prüfung unterzogen haben, mag es jetzt nöthig erscheinen, noch auf einige allgemeinere Fragen wieder zurückzukommen. Schon im ersten Kapitel dieses dritten Abschnittes (S. 62) ist das palaeogene Vorkommen des Kupfers im Allgemeinen erörtert worden, und es schliesst daher das Folgende unmittelbar an jenes an. Der Rückblick auf die inzwischen vorgenommenen Betrachtungen lässt zuvörderst auf das Deutlichste erkennen, dass alle früheren Bemerkungen über die Kupferlagerstätten sich in fast sämtlichen Einzelfällen in überzeugendster Weise bestätigt finden. Der Ursprung des Metalles und seiner oxydischen Erze aus den kiesigen Erzen konnte an jeder Fundstätte direkt nachgewiesen werden. Die Art des Vorkommens entsprach in vollkommenster Weise allem dort Behaupteten; der Zutritt von vitriolescirendem Wasser fand sich überall in direkter oder indirekter Form angedeutet; die Wirkung höherer Temperatur

⁵⁶⁾ J. D. Whitney in Silliman, Amer. J. 1859 [2] XXVIII, S. 12; F. Alger und Jackson, Ibid. XXXIV, S. 209.

erhielt nicht nur durch die Gestalt der Erzlagerstätten und durch den hohen Zersetzungsgrad seines Inhalts eine Berechtigung, sondern durch die mit alleiniger Ausnahme Helgolands überall hervortretende grössere oder geringere Nähe von Eruptivmassen einen gewissen Grad von Nothwendigkeit. Die Gegenwart des Eisenoxyduls in Form von Sulfat, Carbonat und Silicat konnte ebenso überall entweder direkt erwiesen oder durch das buchstäblich niemals fehlende Eisenoxyd (in freiem oder gebundenem Zustande) mit Gewissheit vermuthet werden, wie denn die fast stetige Begleitung des Kupfers durch andere Reductionsproducte (Kupferoxydul, Silber, Gold etc.) die bereits früher gezogenen Schlüsse auf den Reductionsprozess auf das Vollständigste rechtfertigte. Was endlich noch von Zweifeln gegen denselben übrig blieb, wurde durch die Grossartigkeit der Umwandlungsvorgänge, welche nachweisbar gleichzeitig oder doch in geringen zeitlichen Zwischenräumen die Erzstätten betrafen, überzeugend gehoben und beseitigt.

Somit hat der Weg unserer bisherigen Untersuchungen in erfreulichster Weise sein vorgestecktes Ziel erreicht; *unmittelbar aus den Beobachtungen der Natur die Richtigkeit und alleinige Zulässigkeit der Eisenoxydul-Theorie zu entnehmen.*

Wir scheinen freilich zugleich von der *Allgemeinheit* dieser Theorie zurückkommen zu müssen; denn (grade die ins Einzelne gehende Untersuchung der Lagerstätten führte uns auf einige in ihrem Unterschiede von den übrigen deutlich charakterisirte Beispiele (*Graslitz, Dexbach (?)*, *Damaraland* und *Namaqualand, Bengalen*), dass die Entstehung des Kupfers auf einem anderen Wege erfolgte. Und indem hier die *Knop'sche Säuren-Theorie* die beste Erklärung gab, sahen wir, dass sich diese ganze Gruppe vor Allem dadurch abtheilt, dass sie nur wenig oder gar nicht von den heutigen abweichende Temperaturverhältnisse voraussetzt. So einerseits zu der klareren Einsicht in die berechtigte Annahme *palaeogener* Lagerstätten, mit welchen besondere physikalische Bedingungen verknüpft sind, gelangend, mussten wir andererseits eine Reihe entschieden *neogener* Fundstätten ausscheiden. Diese werden im Zusammenhang mit den anderen schon früher abgetrennten Kupfer-Vorkommnissen sogleich näher betrachtet werden; für die *palaeogenen Lagerstätten* aber ersehen wir demnach die *Allgemeingültigkeit der Eisenoxydul-Theorie* völlig erwiesen, und

nur zu deren noch grösserer Sicherstellung mögen die folgenden Bemerkungen dienen. Wie es schon ein Kennzeichen der neogenen Bildungen ist, dass sie nur in höchst seltenen Fällen (*Damaraland*) grössere Mengen des gediegenen Metalles liefern, so zeigt sich auch bei den palaeogenen, wie bekannt, ein gewaltiger Unterschied hinsichtlich der Menge des ausgeschiedenen Kupfers, und man könnte es in der That für etwas gewagt halten, Lagerstätten wie am *Lake Superior* auf denselben Entstehungsprocess mit denjenigen von *Kupferberg*, *Joachimsthal* etc. zurückzuführen. Wie aber gerade Dies der beste Beleg dafür geben würde, dass die im Kleinen angestellten Versuche im Laboratorium sehr wohl zu vergleichen sind mit den grossartigen Vorgängen der Natur, ebenso leicht erklärt sich jene Erscheinung durch die Reihe von Bedingungen, welche unserer Theorie nach zur Abscheidung grosser Massen Kupfers erfordert werden. Nur wo bei dem Beginne der Umwandlungen eine grosse Menge der Vitriole oder wenigstens des Kupfervitriols, sei es durch plötzlichen Erguss beträchtlicher Mengen von Wasser oder durch vorherige allmähliche Vitriolisation der Kiese bewirkt, vorhanden war, nur wo das Eisenoxydul in überwiegenden Quantitäten an dem Processe Theil nehmen und dadurch die Bildung anderer Kupfer-Verbindungen (Kupferoxydul, Kupferoxyd und dessen Salze) verhindern konnte, endlich nur da, wo durch irgend welche Umstände eine beträchtlich hohe Temperatur herrschte und im Verein mit allen vorherigen Ursachen eine fast momentane Wechselwirkung aller Substanzen hervorrief, — nur an solchen Lokalitäten können die grössten Massen des Metalles gefunden werden, und je mehr die wirklichen Verhältnisse von den theoretischen abweichen, um so geringer werden jene ausfallen müssen. Die Fundstätten des *Lake Superior*, *Russlands*, *Cornwalls*, *Rheinbreitbachs* etc. boten uns die hieher gehörigen Erscheinungen. Wenn dagegen ursprünglich nur wenig kiesige Erze überhaupt existirten, so kann natürlich nur entsprechend wenig Kupfer ausgeschieden werden, so intensiv auch sonst die Wirkungen gewesen sein mögen; oder wenn zwar grosse Massen von jenen noch jetzt sichtbar sind und dennoch nur wenig Kupfer gebildet wurde, so kann dies theils auf der geringen Menge vorhandenen Wassers, theils auf der Verwendung des Eisenoxyduls zur Reduction anderer Metalle, oder auf einem bedeutend geringeren Wärmegrad, wodurch die Bildung unlöslicher Kupferoxyd-Salze aus dem Vitriol nur zum

kleinsten Theile verhindert wurde, zumal wenn ausserdem noch ein leicht zersetzbares Nebengestein fehlte, beruhen. Diese Ursachen im Allgemeinen sind es, welche die Erscheinungen der sämtlichen anderen Fundstätten des Metalles, wo dasselbe ganz untergeordnet auftritt, erklären; und ich möchte es grade als einen Vorzug einer Theorie betrachten, wenn sie den ebenso natürlichen wie mannichfaltigen Wechsel der Verhältnisse von Vornherein mitumfasst.

Es ist indessen noch ein zweiter Punct, der nicht mit Still-schweigen übergangen werden kann, weil er in gewisser Weise den allgemein herrschenden Ansichten eine nicht überall anerkannte Nebenbedeutung verleiht. Ich meine die *Bildung des sogenannten „eisernen Hutes“* und seiner Bestandtheile. Ueber den Ursprung desselben kann man sich natürlich nur einig sein; seine Beziehungen zu den in unteren Teufen brechenden Erzen sind überall zu deutlich ausgeprägt, als dass man das blossе Umwandlungsproduct der letzteren in ihm verkennen könnte. Auch hinsichtlich des um-wandelnden Hauptagens herrscht kein Zweifel; die Thätigkeit des mit Sauerstoff und Kohlensäure beladenen Wassers tritt überall offen hervor. Nur das zeitliche Moment ist es, über welches weit auseinandergehende Meinungen schon früher ausgesprochen wurden und auch herrschen müssen, so lange man nicht die Erscheinungen im Einzelnen zergliedert und sondert. Der gewöhnlichen Anschauung gemäss bietet der „eisernen Hut“ ein Beispiel der durch die fortwährend den Erdboden durchdringenden Gewässer hervorge-rufenen allmählichen Umwandlungsprocesse unter noch heute herr-schenden Verhältnissen; und insofern die Umwandlung der Erze mit ihm in innigster Verbindung steht, wird also auch diese unter den gleichen Bedingungen eine durchaus *neogene* sein müssen. Unsere Theorie dagegen verlangt, weil sie das Kupfer nur in höherer Temperatur und im Zusammenhang mit eben dem Eisen-oxyd und den übrigen Substanzen hervorgehen lassen kann, eine Entstehungszeit des „eisernen Hutes“, welche weit in die Ver-gangenheit unserer Erde zurückreicht und mit denjenigen Perioden verbunden ist, in denen noch die mächtigsten mechanischen Kräfte verändernd auf die Oberflächengestaltung wirkten. Allein indem sie zunächst nur die oberen Teufen derjenigen Kupfererzlager-stätten im Auge hat, an denen das Kupfer in ihrem Sinne entstand; indem ferner unsere Betrachtungen selbst auf neogene Bildungen desselben führten; so beansprucht jenes Verlangen durchaus nur *lokale* Gültigkeit. Soll daher der an vielen Orten offenkundige neo-

gene Charakter des Eisenhutes gewiss nicht bestritten werden, so fragt es sich, ob die andere Entstehungsweise desselben nicht ebenso richtig sein könne, und deshalb die Annahme eines *einzigsten* Bildungsweges für denselben verworfen werden müsse. Der grossen Reihe von Beweisen für den innigen Zusammenhang aller Processe unserer Lagerstätten brauche ich hier nicht nochmals zu erwähnen; es sei vielmehr genügend, einige Beobachtungen zu registriren, welche sich gegen die Allgemeingültigkeit der ersten Ansicht erheben. Schon von *Burat*⁵⁷⁾ ist darauf hingewiesen, dass die Wirkung der Atmosphärien auf die Erzmassen der Erdrinde durchaus nicht bedingungslos überall und in gleichem Grade erfolgt, sondern vielmehr von einer Reihe mannichfaltiger Bedingungen abhängig ist. Denn wir begegnen ungeheuren metallischen Ablagerungen (kiesiger Erze), bei denen weder eine Vitriolisation, noch eine irgend beträchtliche Wechselzersetzung zu Carbonaten etc. sichtbar ist, trotzdem sie so gut wie viele andere nahe unter der Oberfläche ruhen. Ich will hier nur an die grossen Kiesstöcke Schwedens und des Harzes erinnern, wo jedenfalls die geringen, allerdings von den Tagewässern herrührenden, Carbonat-Mengen nicht vergleichbar sind mit den Massen dieser Substanzen in *Russland etc.* Des auffallenden Beispiels des *Lake Superior*, wo seit dem Ende der „Drift-Periode“ die entblösten Erzmassen dem unmittelbarsten Einflusse jener Agentien ausgesetzt gewesen und dennoch nur unbedeutende Veränderungen zeigen, ist bereits früher (S. 110) gedacht worden. Das Gleiche bezeugen Erscheinungen, wie das Auftreten der Kupferoxyd-Phosphate bei *Rheinbreitbach*, welche eine stattgehabte Oxydation in solchen Tiefen bekunden wohin nach allen sonstigen Wahrnehmungen das Tagewasser mit seinen einfach zersetzenden Wirkungen nicht drang.

Wenn es darnach sicherlich übertrieben erscheint, die Umwandlungen der oberen Teufen *aller* Erzlagerstätten lediglich dem durchsickernden Quell- und Regenwasser zuzuschreiben, so wird doch andererseits deren Einwirkung ebenso wenig ganz zu verbannen sein. Wie weit entfernt wir aber von solcher Annahme sind, erhellt schon aus den gelegentlichen Bemerkungen über die Concentration von Metallen auf S. 74. Und in der That ist grade der auffallende Umstand, dass der „eiserne Hut“ in seinen obersten Lagen

⁵⁷⁾ A. Burat in Ann. des Mines t. XIII p. 235, im Ausz. in Leonhard und Bronn, N. J. 1851, S. 612.

am wenigsten Metalle und deren Verbindungen (namentlich lösliche) enthält, sondern meist nur aus Eisenoxyd-Varietäten und unlöslichen Gesteinen besteht und erst allmählig erreicher wird, auf eine vortreffliche Weise durch die Infiltration der Tagewasser und Fortführung der in demselben löslichen Substanzen in die Tiefe zu erklären.

Es geht daraus also hervor, dass bei Beurtheilung der Lagerstätten zwei wesentlich unterschiedene Wirkungsperioden zu berücksichtigen sind, deren eine die Umwandlung der primitiven Schwefelerze, deren andere die weit später erfolgende Wirkung der Tagewasser umfasst. Dieser zeitliche Abstand der verschiedenen Einflüsse wird überhaupt von besonderer Bedeutung für die *Entstehung der Gangarten und paragenetischen Mineralien*, welchen wir im Inneren solcher Erzstätten begegnen. Auch über diese bedarf es hier noch einiger Bemerkungen. Was von nicht metallischen Substanzen ausser dem Nebengestein dort angetroffen wird, datirt offenbar aus *drei* verschiedenen Zeiträumen und Processen; nämlich von der Bildung der primären Schwefelerze, der aus diesen hervorgegangenen Metalle und oxydirten Erze, und der durch neogene Einflüsse entstandenen Verbindungen. Der so häufig beobachtete kohlensaure Kalk zum Beispiel findet sich unter Umständen, welche bald eine ursprüngliche Gegenwart zugleich mit den kiesigen Erzen bald eine gleichzeitige Entstehung mit den Umwandlungsproducten derselben und bald eine erst lange nach dieser stattgehabte Ablagerung beweisen. Aehnliches beobachtet man vom Quarz, vom Baryt, vom Spatheisenstein u. s. w. in vielen Fällen, worauf auch schon mehrmals aufmerksam gemacht wurde. Grade diese Einsicht gibt zugleich die Mittel an die Hand, die oft so unerklärlichen und der Theorie scheinbar widersprechenden Erscheinungen einzelner Stufen in den Mineraliensammlungen zu begreifen und in einen genetischen Zusammenhang zu bringen (S. 87 u. 91). Freilich wird dabei nicht selten eine andere Frage Schwierigkeiten bereiten können, auf welche bisher nicht näher eingegangen wurde, ob nämlich die Art dieser Mineralsubstanzen in Einklang stehe mit den *physikalischen Bedingungen*, unter welchen die metallischen Producte erzeugt wurden. Wenn beispielsweise am *Lake Superior* Carbonate, wasserhaltige Silicate, Sulfate etc. eine mit dem metallischen Kupfer gleichzeitige Entstehung anzeigen, so fragt es sich, ob dieselben unter den nothwendigen Verhältnissen höherer Temperatur und höheren Druckes entstanden sein können. Und es wird

dieser Gegenstand ein um so grösseres Interesse erhalten, wenn wir im Früheren sahen, dass im Allgemeinen die Gangarten einen gewissen für die Intensität der Processe typischen Charakter offenbarten. Die grösseren Kupfermassen waren vorwiegend von deutlich charakterisirten Mineralspecies, die geringen Kupfer-Abscheidungen von einfachen Zersetzungsproducten (Letten etc.) begleitet. Bieten uns nun hiefür experimentelle Erfahrungen den gleich sicheren Boden der Erklärung, wie wir solche für die Theorie der Kupfer-Bildung fanden? — Es bedarf in der That nur des Hinweises auf die Untersuchungen *Sénarmont's*, *Daubrée's* und anderer Forscher der Neuzeit, um nicht allein die Möglichkeit einer mit dem Kupfer gleichzeitigen Entstehung aller hierher gehörigen Substanzen, sondern sogar die Abhängigkeit ihres mineralogischen Charakters von der Temperatur nachzuweisen. Der so ungemein schwierige und umfassende Gegenstand, die Mineralbildung, welcher sich hier unmittelbar an unsere Untersuchung über das Kupfer anschliesst, liegt jedoch in seinem weiteren Verfolge so sehr ausserhalb dieser Betrachtungen und vor Allem meiner Kräfte, dass es wohl bei jener allgemeinen Andeutung sein Bewenden haben muss. Sie genügt ja auch, um wenigstens den Mangel grösserer innerer Widersprüche unserer Theorie darzuthun!

Neogene Bildungen.

In der Durchmusterung der Kupferfundstätten trafen wir auf solche, an denen eine Wirksamkeit unserer Theorie nicht wahrscheinlich war. Die geringe Menge, die dendritische oder gestrickte Aggregationsform, das deutlich secundäre Entstehen des Metalles aus Kupferoxydul und endlich die allzureichliche Gegenwart atmosphärischer Wasser, welche das Eisenoxydul durch freien Sauerstoff oxydirten, — dies Alles neben dem ganzen Typus des Fundortes führte auf die Vermuthung eines anderen Bildungsweges. Weitere Betrachtung liess die *Knop'sche Säuren-Theorie* als die richtigste erscheinen, und insofern dieselbe unter den gewöhnlichen Verhältnissen heutigen Tages jedenfalls wirken konnte, so bezeichneten wir jene Lagerstätten als *neogene*.

Schon in dem dritten Kapitel (C) dieses Abschnittes hätten wir derjenigen Kupfererzlager erwähnen können, zu deren besonderer Erörterung wir uns jetzt zunächst wenden wollen, weil sie

ebenfalls *ausschliesslich in sedimentären Gebilden* gefunden werden; allein da sie einen von den bisherigen Bildungswegen des Kupfers ganz abweichenden neuen anzudeuten scheinen, zogen wir es vor, sie im Verein mit den übrigen bis jetzt übergangenen Vorkommnissen des gediegenen Metalles zu betrachten. Denn diese alle weisen durch viele Umstände nicht allein auf einen durchaus *neogenen Ursprung* hin, sondern lassen auch eine *Entstehung mittels organischer Substanzen* vermuthen.

G. Das Kupfer im Kupferschiefer, im „alten Mann“ und an Grubenhölzern.

Das Kupfer im Kupferschiefer.

Die *permische oder Zechstein-Formation*, deren eines Glied auch der *Kupferschiefer* ist, erregt nicht weniger durch die Grösse ihrer Verbreitung, als durch ihren Reichthum an Erzen und Versteinerungen ein besonderes Interesse. Dass der letztere grade an den Kupferschiefer gebunden ist, hat man seit alter Zeit erfahren und hat zumal in *Deutschland* zu einem sehr ergiebigen Abbau desselben Veranlassung gegeben. Am grossartigsten ist dieses erzeiche Flötz bekanntlich im *Mansfeld'schen*, in *Thüringen* und *Hessen* entwickelt und bietet hier die hauptsächlichsten Fundorte auch des *Kupfers*.⁵⁸⁾ Es ist aber ebenso bekannt, dass sowohl dieses als die anderen Metalle (*Silber, Wismuth etc.*) im Ganzen nur höchst selten und in kleinen Mengen in *gediegenem* Zustande auftreten, und dass fast allein die Schwefelerze die Metallführung bilden, die freilich durch die Mannichfaltigkeit ihres Gehaltes (*Eisen, Kupfer, Silber, Nickel, Kobalt, Zink, Blei, Wismuth, Arsen etc.*) ausgezeichnet sind. Auch die oxydischen Erze treten mit Ausnahme des häufig in sehr beträchtlichen Massen einbrechenden Brauneisensteins ganz zurück. Bei der grossen Verschiedenheit der die Formation constituirenden Gesteine würde eine ins Einzelne gehende Untersuchung über das Vorkommen des Gediengen-Kupfer

⁵⁸⁾ J. C. Freiesleben, Geognost. Beitrag zur Kenntniss des Kupferschiefer-Gebirgs. 4 Thle. Freib. 1808—1815. II S. 115; III S. 19, 126, 259, 264, 316, 322; IV 61, 160, 224, 389. — Ueber das neuentdeckte Vorkommen des Kupferschiefers in Böhmen, s. Zippe in Leonhard u. Bronn, N. J. 1860. S. 612.

in ihnen hier viel zu weit führen, ohne deshalb bestimmtere Resultate hinsichtlich der Genesis desselben zu ergeben, als ein Ueberblick es vermag. Wir beschränken uns daher auf diesen.

Der chemische und mineralogische Charakter der Erze, welche bezüglich des Kupfers jedenfalls auch hier als Primitiv-Erze gelten müssen, das häufige Vorkommen grosser Ansammlungen von Eisenoxyd einerseits und von Gyps andererseits lassen auf den ersten Blick die Möglichkeit der Eisenoxydul-Theorie als wohlberechtigt hervortreten, und stellenweise, wie z. B. am *Dümkler* bei *Gross-Camsdorf*, scheint sogar der ganze Typus der Lagerstätte für dieselbe zu sprechen. Allein, wenn es einmal ein gerechtfertigter Vorsatz ist, sich bei Untersuchungen geologischer Objecte möglichst streng an die experimentellen Erfahrungen der Chemie zu halten, so ist jene Theorie völlig ausgeschlossen. Denn die Unzulässigkeit höherer Temperatur wird durch die massenhafte Gegenwart so wohl erhaltener organischer Reste auf das Evidenteste dargethan. Es muss also ein anderer Process die Zersetzungen der Schwefel-Metalle und deren Reduction bewirkt haben. Wie leicht begreiflich, hat nicht so sehr jene Gegenwart organischer Reste, als vielmehr die beträchtliche Quantität vorhandener Kohle (Anthracit, Steinkohle) und Erdpechs (als ein Beweis für eine stattgehabte Zerstörung jener) zu der Ueberzeugung geführt, hier eine Reduction organischer Substanzen offen und deutlich erwiesen zu sehen, und diese Ansicht wohl allgemeine Geltung erlangt. Erwägt man indessen, dass auch hier zuvörderst unsere chemische Erfahrung nicht ausreicht, indem, so viel mir bekannt, bis jetzt kein Experiment die Reduction von Kupferoxyd-Salzen durch organische Materien zu Metall ohne jegliche Temperaturerhöhung nachgewiesen hat, erwägt man ferner, dass das Missverhältniss, in welchem die Mengen noch unzersetzter Schwefelerze und organischer Reste einerseits und des Metalles andererseits stehen, doch kaum mit jener Annahme zu vereinigen ist, und bedenkt man endlich, dass sich eine Reducationswirkung organischer Substanz auf eine Kupferoxyd-Lösung bei gleichzeitiger Gegenwart von Schwefelsäure an den zahlreichsten Beispielen durch die Bildung eines Schwefelkupfers charakterisirt, so möchte man doch Grund haben, auch gegen die organische Theorie von Zweifeln erfüllt zu sein. Es sind doch sicherlich gewichtige Thatsachen, auf welche ich schon früher (S. 8 und 9) hinwies, dass die Fischreste bisweilen unmittelbar überziehende Kupfer dennoch erst aus Kupferkies entstanden zu sein scheint

(*Bronn*), so wie dass in den vererzten Holzstämmen Russlands sich ebenfalls nur Schwefelkupfer und aus dessen Zersetzung entstandenes Rothkupfer, Malachit etc., niemals aber Kupfer vorfand (*Wangenheim*).

Trotzdem wird vielleicht die Schwierigkeit, eine andere Erklärung für dieses Vorkommen des Kupfers zu finden, ein Beharren bei der organischen Theorie um so mehr rechtfertigen, als es eine Reihe von Erscheinungen gibt, welche, die chemischen Erfahrungen ergänzend, die Reducirbarkeit der Kupferoxyd-Salze durch organische Substanzen bei gewöhnlicher Temperatur zu beweisen scheinen. Auch ihrer ist bereits früher gedacht worden; da sie aber die letzte Art des Vorkommens unseres Metalles in der Natur betreffen und zugleich ein allgemeineres chemisches Interesse darbieten, so sei ihnen zum Schlusse dieses Kapitels eine eingehendere Untersuchung gewidmet, zumal, von deren Ergebniss das theoretische Verständniss aller eben berührten Thatsachen erwartet werden darf.

Das Kupfer im „alten Mann“ und an Grubenhölzern.

Ueber das Vorkommen im „alten Mann“ besitzen wir nur eine Beobachtung *Hausmann's*, welche er (*Handbuch* I, 210) mit den wenigen Worten anführt: „Secundär gebildet mit Kupfer und Gyps zeigt sich das Kupferroth zuweilen im sogenannten „alten Manne“ des Rammelsberges bei Goslar“; und eine solche von *J. Abel*⁵⁹⁾, der ein Conglomerat aus Syenit-Porphyr und Cementkupfer in einem alten Stollen zu *Maidanpek* in *Serbien* auffand. Es lässt sich hieraus nichts über die Bildung des Kupfers entnehmen.

Viel häufiger dagegen ist das Kupfer auf alten Grubenhölzern beobachtet; es erscheint an ihnen in geringeren oder grösseren Mengen abgesondert, vornämlich in solchen Gruben, wo reichliche Cementwasser fliessen (*Herrengrund, Neusohl, Schmöllnitz, Saska, Rammelsberg* etc.). Es liegt auf der Hand, dass man diese interessante Neubildung gediegenen Kupfers ihrem Vorkommen gemäss einfach durch die (reducirende Wirkung der Holzsubstanz erklärte, zumal man für die letztere eine Reihe sicherer Belege in den schon früher (S. 8) hervorgehobenen Beobachtungen *Bischof's, Clement's* und *Wagner's* zu besitzen glaubte, obschon ein wesentlicher

⁵⁹⁾ J. Abel in Jahrb. d. geolog. Reichsanst. 1851, II, No. 2, S. 62.

Unterschied zwischen beiden Erscheinungen nicht zu verkennen war. Nachdem nun gar an obiger Stelle auf die gegentheilige Thatsache der Conservirung des Holzes durch Kupfervitriol aufmerksam gemacht worden, nachdem eine genauere Einsicht in die Angaben der letztgenannten Forscher zu der Ueberzeugung führte, dass hier gar keine Reduction organischer Substanzen, sondern eine vorherige Bildung und nachherige Zersetzung eines Kupferoxydulsalzes vorlag, nachdem endlich noch die Beobachtungen von *Wangenheim* und *Breithaupt*⁶⁰⁾ sogar völlige Vererzung von Holz ohne eine Spur vorhandenen Kupfers erwiesen haben, — nach allem Dem kann von einer Bestätigung jener Anschauung durch obige Beispiele nicht mehr die Rede sein.

Es fragt sich darnach nun, ob die näheren Erscheinungen an den Grubenhölzern selbst die Beibehaltung jener organischen Theorie rechtfertigen, oder, wenn nicht, ob sich aus denselben eine andere triftige Erklärung ableiten lasse. Die genaue Kenntniss dieser Erscheinungen, welche dazu vorausgesetzt wird, fehlt uns aber gänzlich. Und dass wir überdiess guten Grund haben, an die einfachen Beobachtungen einen kritischen Maassstab anzulegen, ob sie überhaupt nicht mit ganz irrigen Voraussetzungen behaftet sind, zeigt auf das Schlagendste eine Mittheilung *Bischof's*⁶¹⁾. Derselbe fand Pfunde metallischen Kupfers in dem hölzernen Bottich einer Kupfervitriol-Fabrik, scheinbar durch Holz, in Wahrheit aber durch einen eisernen Reif der *Aussenwand*, also durch den so engen Zwischenraum zweier Dauben hindurch, reducirt. (Wie nothwendig ist also auch für Grubenhölzer die berechtigte Ueberzeugung völliger Abwesenheit von metallischem Eisen, welches so leicht zugegen gewesen sein kann!

Ich theile hier nun mit, was ich über die hierher gehörigen Belegstücke aus Sammlungen weiss, und füge ihnen eine ausführlichere Beschreibung eines solchen bei, in dem Glauben, damit ihre Kenntniss in genetischer Hinsicht um Etwas zu fördern oder wenigstens von unzulässigen Vermuthungen zu befreien.

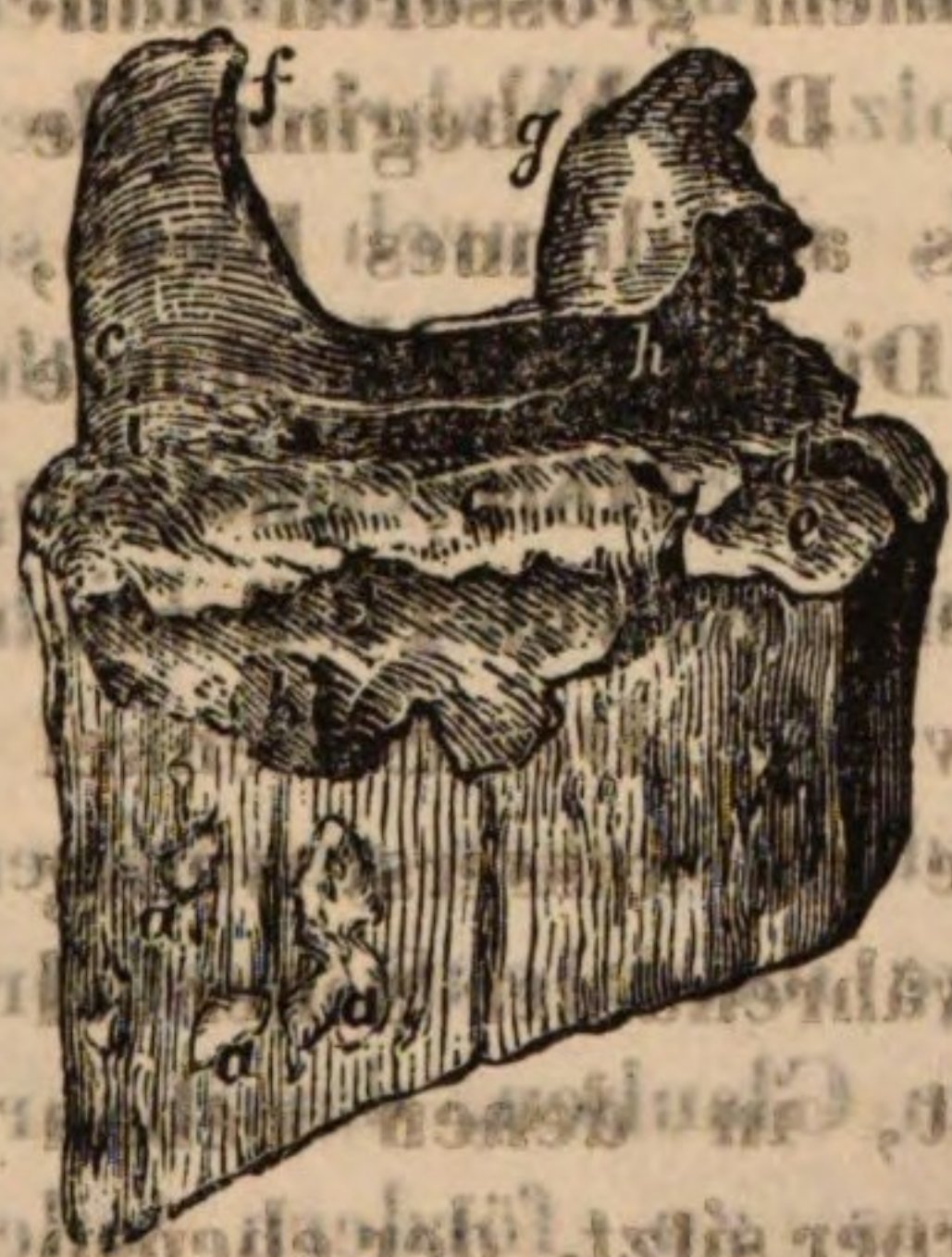
J. v. Born führt in seinem „Lithophylacium“ ein Stück massiges Kupfer auf Holz von *Herrengrund* (Ungarn) und haarförmiges Kupfer in kleinen Röhren des Holzes von *Saska* (Banat) auf. *J. Abel* beobachtete die eichene Grubenzimmerung eines verfallenen

⁶⁰⁾ A. Breithaupt in Liebig und Kopp, Jahresb. f. 1862. S. 772.

⁶¹⁾ G. Bischof in Leonhard und Bronn, N. J. 1844. S. 274.

Stollens von *Maidanpek* (Serbien) mit einer Rinde Kupfer von 1 Linie bis 1 Zoll Dicke bedeckt. *G. Bischof* weist auf ein in der Mineraliensammlung zu *Freiberg* befindliches Kupfer hin, welches einen Holzspahn umschliesst. *C. Weltz* berichtet über Kupfer an der Zimmerung alter römischer Stollen bei *Riotinto* im südlichen *Spanien*. Nach *K. v. Fritsch* besitzt die Sammlung zu *Göttingen* ein Stück Kupfer auf Grubenholz, dessen „wahrscheinlicher“ Fundort der *Rammelsberg* bei *Goslar* ist.⁶²⁾ So viel ich mich erinnere, sind in der genannten Sammlung noch mehrere solcher Belegstücke vorhanden; an dem einen derselben sah ich das Metall in kleinen warzenförmigen Anhäufungen zerstreut in zersplittertem und schwarz gewordenem Holze von übrigens überraschender Frische sitzend. Das mineralogische Museum *Jena's* bewahrt einen mässig starken Holzsplitter von *Neusohl* in *Ungarn*, auf welchem ich das Kupfer ebenfalls in warzigen Absonderungen fand. Durch die dichte massige Textur, die grosse Menge und die eigenthümliche Form des Metalles zeichnet sich jedoch vor Allen das Belegstück aus, welches der Sammlung meines Vaters angehört, so dass es wohl gerechtfertigt erscheint, dasselbe durch Bild und Wort allgemeiner bekannt zu machen.

Kupfer auf Grubenholz von Neusohl in Ungarn.



An dem schräg abgeschnittenen Sparren eines noch vortrefflich erhaltenen Holzes (der Rothtanne, *Abies excelsa*), welcher 50 mm. breit, 10 mm. dick und im Mittel 35 mm. lang ist, sitzt die eigenthümliche U-förmige massige Absonderung, deren Schenkel in der Figur mit *f* und *g* bezeichnet sind. Das Gewicht der Kupfer-Masse berechnet sich zu ca. 39 grm. Offenbar hat dieselbe sich um einen anderen Körper abgelagert, dessen Gestalt sich uns in der ihrigen verräth; und wenn man sieht, dass die inneren Schenkelflächen völlig parallel laufen und mit etwa 55° gegen die Ebene des Sparrens geneigt

⁶²⁾ *J. v. Born*, *Lithophylacium*. Prag, 1772. I, S. 101 u. 103; *J. Abel* a. a. O. S. 62; *G. Bischof*, *Lehrb.* II, 2072; *C. Weltz* in *Liebig und Kopp*, *Jahresb.* 1862. S. 706; *K. v. Fritsch*, *Mitwirk. electr. Ströme*. Göttingen, 1862. S. 35. Ein Vorkommen des Kupfers auf Blättern wird von *O. Lieber* (*Cotta*, *Gangst.* 1860. III, S. 473) angeführt, scheint jedoch nach dessen eignen Worten nicht recht beglaubigt.

sind, so wie, dass der untere Theil *e* nur bis in die Mitte der Dicke des Holzes reicht, so dass zwischen den Schenkeln dasselbe zur Hälfte unbedeckt ist, so kann man sich nicht erwehren, eine an dem Sparren einst vorhandene Zinke von der halben Dicke und Breite desselben als jenen Körper zu betrachten. Dies wird noch dadurch bestätigt, dass auf der der Bildebene entgegengesetzten Seitenfläche die Holzfasern gewaltsam gebogen erscheinen und aus dem Sparren selbst ein beträchtlicher Spahn von der Breite des Schenkelabstandes herausgerissen ist, — Dinge, welche mit dem Abbrechen jener Zinke in Verbindung stehen. Man hat daher guten Grund von der Abwesenheit metallischen Eisens überzeugt zu sein, so nahe die Vermuthung für das Gegentheil anfangs auch zu liegen scheint.

Auf der in der Figur sichtbaren breiten Seitenfläche und den beiden andern kleineren ist das Holz mit einem ganz dünnen Anfluge von Brauneisenstein bedeckt; bei *e* ist die Anhäufung desselben stärker und tief in die Holzsubstanz eingedrungen; stellenweise (bei *a*) findet sich dünnes Kupferblech. Auf der anderen breiten Seitenfläche dagegen sieht man einen dickeren Ueberzug eines gelben Körpers, welcher der Analyse zufolge basisch schwefelsaures Eisenoxyd und an einer Stelle von einem grösseren dünnen Bleche metallischen Kupfers überlagert ist. Bei *b* beginnt die zusammenhängende Kupferabsonderung, anfangs als dünnes Blech, allmählig in die dicke Masse *c* übergehend. Diese ganze Masse sitzt aber nur an einzelnen Punkten fest auf dem Holz, und ist zumeist von demselben durch einen leeren Zwischenraum von 1—2 mm. getrennt, wie dies besonders bei *d* ersichtlich wird. Der Schenkel *f* und der untere Theil hat eine glatte Oberfläche mit äusserst wenig grünem Kupfercarbonat stellenweise überzogen, während der Schenkel *g* sehr zackig ist und viele Höhlungen enthält, in denen neben dem basischen Sulfat ein anderer graugrüner Körper sitzt, der ebenso vorwiegend aus Eisen besteht. Bei *hi* sieht man eine neue Lage Kupfers entstehen, zum besten Beweise, dass seine Ablagerung von aussen erfolgte, und in der Vertiefung bei *h* findet sich metallisch glänzendes Kupfer in undeutlichen Krystallen. Die inneren Flächen der U-Gestalt sind vollständig mit einem mehr oder weniger starken Ueberzug von erdigem Kupferoxydul bedeckt, der nur hier und da äusserst kleine glänzende Krystallflächen enthält. Das Holz zwischen den Schenkeln ist stark mit dem basischen Sulfat imprägnirt.

Lässt sich nun aus diesen Thatsachen eine Erklärung für das Vorkommen entnehmen, und welche wird unter den möglichen die richtigste sein?

G. Bischof hält, gestützt auf die oben besprochenen Beobachtungen in Kupfervitriolfabriken, die Reduction durch organische Substanzen für unzweifelhaft. Allein es ist schon wiederholentlich (auf deren Unwahrscheinlichkeit hingewiesen worden, und nachdem durch die nähere Betrachtung der Belegstücke die bereits S. 9 hervorgehobenen Einwände in jeder Beziehung bestätigt sind, kann jene Ansicht wohl als widerlegt betrachtet werden. Nicht so leicht wird die Entscheidung über die Meinung *J. Abel's*. Dieser behauptet, Kupfersalz-Lösungen durch Magnet- und Brauneisensteine leicht und schnell präcipitirt zu haben, und gründet darauf die Erklärung, dass auch die Cementwasser durch Berührung mit derartigen Eisenerzen reducirt, das reducirte Kupfer fortgeführt und an andern Stellen der Gruben abgelagert sei. So unwahrscheinlich das Letztere auch ist, so würde man demselben doch vielleicht beistimmen, wenn jene experimentelle Thatsache sonst constatirt wäre. Allein, so weit meine Kenntniss reicht, ist dies nicht geschehen, und die Zweifel in dieselbe werden um so grösser, als ich für sie keine theoretische Einsicht zu erlangen weiss. Eine chemische Wechselwirkung zwischen Magnet- und Brauneisenstein einerseits und den Kupfersalz-Lösungen andererseits ist kaum denkbar; denn im reinen Eisenoxyd ist unmöglich ein reducirendes Agens gegeben, und das Eisenoxydul des Magneteisens, ganz abgesehen von der Constanz seiner Verbindung mit Eisenoxyd, wird bei gewöhnlicher Temperatur gewiss nicht jene Reduction veranlassen können. Eine galvanische Präcipitation des Kupfers dagegen, an die man zunächst denkt, scheint mir deshalb unglaublich, weil das Magneteisen weit electronegativer ist als Kupfer (*Fritsch a. a. O. S. 23*) und dasselbe unter bewandten Verhältnissen der Fundstätten ebensowenig als Electrode electrischer Ströme angesehen werden kann. Was daher in *Abel's* Versuchen die Reduction bewirkte, muss ich dahingestellt sein lassen.⁶⁴⁾

Es ist gewiss das Richtigste, uns bei der Erklärung unserer Vorkommnisse wieder an die analogen Erscheinungen der Kupfervitriolfabriken anzulehnen. Liess sich hier aus den näheren Um-

⁶⁴⁾ Ein frisches Magneteisen-Octaëder in Kupfervitriol-Lösung gelegt, ergab mir auch nach mehreren Tagen nicht die geringste Fällung, weder in der neutralen, noch angesäuerten Lösung.

ständen die Zersetzung eines Kupferoxydul-Salzes in metallisches Kupfer und Kupferoxyd-Salz, und die primäre Bildung des Oxyduls aus den vorherigen Processen mit grösster Wahrscheinlichkeit annehmen, so haben wir ganz gleiche Verhältnisse an unseren Orten. Die Entstehung eines Kupferoxydul-Salzes bei der Vitriolisation der Kiese ist eben durch die gleichzeitige Gegenwart von Eisenoxydul-Salz sehr leicht möglich, und dessen Zerlegung im bewussten Sinne an besonderen Stellen des Holzes (Spalten, Hohlräumen etc.) findet durch die dortigen Ablagerungen vorzüglich an den Berührungslinien je zweier Fassdauben einen entsprechenden Beweis. Von Bedeutung ist dabei gewiss das oben nachgewiesene Vorkommen des erdigen Kupferoxyduls an den inneren Seitenflächen der Schenkel des Neusohler Grubenholzes; denn hierdurch wird nicht allein das Vorige bestätigt, sondern auch die Möglichkeit, dass an den Grubenhölzern die Knop'sche Säurentheorie die Abscheidung des Kupfers bewirken konnte, sehr nahe gelegt. Die Cementwasser enthielten vielleicht durch Carbonate gefälltes Kupferoxydul suspendirt, lagerten es am Holze ab, und nachheriger zufälliger Zutritt freier Säure bildete das Kupfer. Dass dasselbe von aussen anwachsend in grösseren Massen gefunden werden kann, hat nach diesen Erklärungen, wie ich glaube, keinerlei Schwierigkeit.

So wie an den Grubenhölzern wird auch das Vorkommen im „alten Mann“ in der Knop'schen Theorie seine natürlichste Deutung finden.

Nachdem also die sämtlichen angeblichen Beispiele für eine organische Reduction des Kupfers, denen man bisher so grosses Gewicht beilegte, dass man daraus alle möglichen Vorkommnisse des Metalles erklären zu können meinte, einer kritischen Prüfung nicht Stand zu halten scheinen, müssen wir auch hinsichtlich des Kupfers im Kupferschiefer den bereits erörterten Bedenken eine erhöhte Beweiskraft zuerkennen. Welche Erklärung aber kann für dieses Vorkommen an die Stelle der organischen Theorie treten, wenn wir diese verwerfen, trotzdem die dort wirksamen Organismen wesentlich thierische waren? Die Menge vorhandenen Eisenoxyduls und Eisenoxyds, die dendritischen und haarförmigen Aggregationen des Metalles scheinen in der That für die Thätigkeit der Knop'schen Säuren-Theorie zu entscheiden. Allein es muss dabei doch sehr auffallend bleiben, dass man von dem primären Kupferoxydul so verhältnissmässig geringe Spuren findet, und die

bekannten schönen Kupfer-Dendriten unmittelbar auf Zechstein-Kalk lassen eine Wirkung freier Säure kaum glaublich erscheinen. Ich wage deshalb nicht, mit gleicher Entschiedenheit wie bei den übrigen Fundstätten auch hier für eine der bisherigen Vorstellungen mich auszusprechen, und kann einzig von der zukünftigen genaueren Erforschung dieses Vorkommens befriedigende Aufschlüsse erwarten.

Das mit der Untersuchung der neogenen Bildungen abgeschlossene Kapitel über das Vorkommen und die Bildung des Gediegen-Kupfer hat, wie ich hoffe, keinen wesentlichen Fundort des Metalles unberücksichtigt gelassen. Wenn hierin keine Täuschung obwaltet, so ergibt sich aus seinem Inhalte, dass

- 1) das Kupfer der palaeogenen Vorkommnisse überall der reducirenden Wirkung des Eisenoxyduls im Sinne unserer Theorie seine Entstehung verdankt, während
- 2) das Kupfer der neogenen Fundstätten durch Einwirkung freier Säuren auf primär vorhandenes Kupferoxydul gebildet worden ist.

Es folgt aus diesen Resultaten sofort ein zwiefacher Charakter des Kupfers und des Kupferoxyduls. Einmal ist das Kupfer, das andere Mal das Kupferoxydul der primär entstandene Körper; einmal ist dieses, das andere Mal jenes secundären Natur. Ueber die Umstände, welche diese Verschiedenheit bezüglich des Kupfers veranlassten, sind wir uns im Vorhergehenden klar geworden; in welcher Weise aber die des Kupferoxyduls begründet zu werden vermöge, d. h. wie dasselbe in dem einen und in dem anderen Falle entstanden sei, ist in keiner zusammenhängenden Betrachtung festgestellt worden. Und da es eine wohl zu rechtfertigende Absicht ist, die sämtlichen Umwandlungsprocesse der primitiven Kupfererzlagerstätten in einem Gesamtbilde zusammenzufassen, so wird es auch gestattet sein, der Bildung des Kupferoxyduls (Rothkupfererzes) ein besonderes Kapitel zu widmen.

bekannten schönen Kupfer-Verbindungen unmittelbar auf Zechstein-Kalk lassen eine Wirkung freier Säure kaum gleichlich erscheinen. Jedoch wäre deshalb nicht, mit gleicher Entschiedenheit wie bei den übrigen Fundstätten auch hier für eine der bisherigen Vorstellungen mich auszusprechen, und kann einzig von der zukünftigen genaueren Erforschung dieses Vorkommens entscheidende Aufschlüsse erwarten.

IV.

Das Rothkupfererz.

Eine gänzlich getrennte Betrachtung des Kupfers und Rothkupfererzes gehört, wie wir erfahren haben, zu den Unmöglichkeiten. Ihr Vorkommen ist in der That so innig mit einander verbunden, dass fast kein Fundort des Metalles zu nennen ist, an welchem das Oxydul ganz und gar fehlte, und wenn es allerdings Lagerstätten des Oxyduls gibt, die keine Spur des Metalles führen, so beruht dies nur auf einem seltenen Mangel gewisser genetischer Bedingungen. Wir haben bereits das Auftreten ersterer Art als dasjenige des *secundären* Kupferoxyduls, das Auftreten letzterer Art als das des *primären* Kupferoxyduls unterschieden, und haben uns nun zu fragen, in welcher Beziehung steht das *secundäre* Kupferoxydul zu den im Obigen behandelten Processen der Kupferbildung, und welche Entstehungsweise lässt das *primäre* Oxydul für sich aufstellen.

A. Das secundäre Rothkupfererz.

Die nahe Beziehung der weitaus grössten Mengen des Rothkupfererzes zum Gediengen-Kupfer ist schon frühe erkannt worden. Sein Charakter eines *paragenetischen* Mineralen (S. 71) konnte nicht lange unbeobachtet bleiben und musste zu dem Versuche einer Erklärung veranlassen. Merkwürdigerweise ist diese nun durchaus anders ausgefallen, als jenem Begriffe der Paragenesis entspricht, und noch auffallender ist, dass sie trotzdem bis auf den heutigen Tag eine fast absolute Gültigkeit behauptet hat. G. Rose¹⁾ nämlich

¹⁾ G. Rose, Reise nach dem Ural. I, S. 272 u. 412.

nahm an den Erzlagerstätten des Urals, an denen bekanntlich viel Kupferoxydul und durch Mitwirkung von Kalkcarbonat bei den Processen auch Kupfercarbonate auftreten (s. S. 76 ff), eine häufige Uebereinanderlagerung von Kupfer, Kupferoxydul und Carbonat wahr, und folgerte, da sich dieselbe Erscheinung an vielen andern Orten wiederholt und er überdies von der Voraussetzung ausging, das Carbonat sei auf neogenem Wege durch die atmosphärischen Tagewasser gebildet worden, dass das Kupferoxydul durch Oxydation des Kupfers mittels des in diesen Wassern enthaltenen Sauerstoffs entstanden sei, ja dass sogar eine Umwandlung des Metalles zu Carbonat *stets* eine Oxydul-Bildung in erster Phase bedinge. Diese Anschauung, die wir kurz die „Oxydations-Theorie“ nennen wollen, also ist es, welche durch die mit ihr verknüpften Voraussetzungen eine unabhängige Auffassung der Kupfer-Bildung selbst verhindert hat, und es ist dies um so leichter erklärbar, als in der That die Lagerungsweise des Rothkupfererzes und der Carbonate an sehr vielen Gegenden die prägnantesten Belege zu bieten scheint. Was sich jedoch auch hier an Widersprüchen und unverständlichen Erscheinungen offenbart, wird sogleich näher mitgetheilt werden.

Einer intermediären Verbindungsstufe zweier Elemente kann der Natur der Sache nach eine zweifache Bildungsweise eigen sein, nämlich die direkte Vereinigung der Elemente oder die Reduction aus einer höheren Stufe. An und für sich ist also der Oxydations-Theorie eine Reductions-Theorie gleich berechtigt zur Seite zu stellen. Und da in unserem Falle die gewichtigsten Voraussetzungen hierfür, nämlich einerseits Gegenwart des Kupfers, welches oxydirt, und andererseits Existenz von Kupferoxyd(-Lösung), welches reducirt werden kann, erfüllt sind, so kommt es nur auf die Prüfung der natürlichen (mineralogischen) Verhältnisse an, ob eine Oxydation und auf welchem Wege sie wahrscheinlicher sei, als eine Reduction durch irgend welches noch aufzufindende Reductionsmittel, oder umgekehrt. Es möchte nun eine auf diese Weise gewonnene Entscheidung der Alternative vielleicht nicht so überzeugend für Solche werden, welche unseren Ergebnissen hinsichtlich des Kupfers zwar günstig, aber deren unmittelbaren Rückschlüssen für das Kupferoxydul weniger zugeneigt sind, als wenn wir zuvörderst von einem allgemein chemischen Standpunct aus kurz untersuchen, auf welchem der beiden Wege überhaupt vorwiegend die Bildung des Oxyduls erfolge.

Die Erfahrungen der *Chemie* zeigen nun für geringere Temperaturerhöhung oder für ganz gewöhnliche Verhältnisse durchaus eine Entstehung des Kupferoxyduls durch Reduction. Die leichte Reducirbarkeit durch organische Substanzen, der Hauptweg für die Darstellung des reinen Präparates, ist lange bekannt; die Reduction des Kupferoxyds durch Schweflige Säure hat auf eine Reihe schöner Kupferoxydul-Salze geführt; die Kupferoxyd-Salze nehmen sogar Kupfer auf, um Kupferoxydul-Salze zu bilden (Methoden von *Fuchs* und *Levol* zur quantitativen Bestimmung des Kupfers). Hiezu kommen noch als neue Thatsachen die von *Knop* und durch die Versuche 1 und 2 dieser Schrift (S. 14 ff.) bewiesene Reducirbarkeit der Kupferoxyd-Salze durch Eisenoxydul-Salze zu Kupferoxydul bei gewöhnlicher Temperatur und die gleiche Bildung desselben auch bei höherer Wärme und höherem Drucke, sei es durch Eisenoxydul (S. 28, 38), sei es durch Aufnahme von Kupfer und nachheriger Abscheidung (S. 54 ff.); ebenso die Reduction ammoniakalischer Oxyd-Lösungen nach *Erdmann*.²⁾ Auf trockenem Wege in sehr viel höherer Temperatur wird das Oxydul ebenfalls durch Reduction erhalten, sei es durch verwickeltere Zersetzungen, sei es durch einfache Einwirkung metallischen Kupfers oder von Kohle, wie im sogenannten Rohgaarkupfer. Was dagegen für eine Bildung durch Oxydation spricht, ist nur beim trocknen Wege mit Sicherheit als solches erwiesen; es gehört bekanntlich zu den schwierigen Aufgaben des Kupfergaar-Processes, die Entstehung des Oxydul-haltigen Uebergaarkupfers (durch Absorption von Sauerstoff) zu verhüten, und ebenso findet die Oxydulation des Metalles zu Kupferhammerschlag leicht statt. Ganz unsicher aber ist es, ob die Gewichtsveränderung, welche frisch gefälltes Kupfer beim Stehen an der Luft erleidet, auf einer wirklichen Oxydul-Bildung beruht, und ob die braunen Ueberzüge, die man an dem Metall entstehen sieht, wenn dasselbe mit Salzlösungen lange Zeit in Berührung ist, wirklich Oxydul oder nicht vielmehr Oxyd mit anderen Verbindungen gemengt enthalten; denn ein direkter Nachweis hiefür dürfte schwer zu führen sein. Bestimmter scheint das Oxydul in einer anderen Reihe von Versuchen aus der Oxydation des Kupfers unter gewöhnlichen Verhältnissen hervorzugehen, nämlich bei den galvanisch-chemischen Processen, die von *Bucholz*, *Becquerel*, *Mallet* und *Hiller* beobachtet und

²⁾ O. L. Erdmann in Liebig und Kopp, Jahresber. 1858. S. 197.

mitgetheilt worden sind. Allein auch hier ist in Wahrheit die fragliche Entscheidung nichts weniger als leicht. In einer ausgedehnten Reihe von Wiederholungen, die ich mit jenen Versuchen vornahm und auf welche ich zunächst grade durch die widersprechenden Angaben jener Forscher geführt wurde, glaube ich die Ueberzeugung gewonnen zu haben, dass mit jenen Processen verwickelte chemische Erscheinungen verbunden sind, welche es wohl zulassen, auch hier eine Entstehung des Oxyduls durch Reduction anzunehmen. Denn wäre diese ganz ausgeschlossen, so müsste das neugebildete Kupfer an der Kathode, das Oxydul *ausschliesslich* an der Anode beobachtet werden, welche deutlich ausgeprägte räumliche Trennung indess nicht Statt zu haben scheint. An einem anderen Orte werde ich wohl Gelegenheit finden, auf das Einzelne dieser Versuche zurückzukommen.

Eine für die Genesis des natürlichen Rothkupfererzes im Sinne der Oxydationstheorie entscheidende Bedeutung hat man den Wahrnehmungen an alten Bronzen zuerkannt. Diese vorwiegend aus Kupfer bestehenden Kunstgegenstände haben durch die lange Lagerung im Erdboden Umwandlungen ihrer Oberfläche erfahren, unter deren Producten Kupferoxydul (oft in schönen Krystallen) eine hervorragende Stelle einnimmt. Sämmtliche Beobachter dieser Bildungen gehen dabei von der Ansicht aus, dass hier eine einfache Oxydationsthätigkeit des mit Sauerstoff beladenen Tagewassers vorliegt, und haben dadurch der allgemeinen Annahme, das Kupfer verwandele sich durch blosse Aufnahme von Sauerstoff unter gewöhnlichen Verhältnissen in Oxydul, einen noch grösseren Schein von Berechtigung gegeben (*Nöggerath, Hünefeld und Picht, Bischof, Reuss u. A.*) In einer bereits früher erschienenen Schrift³⁾ habe ich nun, wie ich glaube, die völlige Unzulässigkeit dieser Meinungen dargethan und damit auch diesem Beweise für die Oxydationstheorie seine Geltung genommen. Die Umstände, unter denen die Bronzen im Erdboden ruhen, führen vielmehr bei genauerer Prüfung zu der Ueberzeugung, dass 1) durch Einwirkung der Gewässer nothwendig Salze des *Kupferoxyds* entstehen müssen, und 2) erst aus deren *Reduction* das Oxydul hervorgeht. Wie diese letztere selbst bewirkt wird, vermag ich noch nicht mit Sicherheit zu sagen, da man dafür drei verschiedene Wege annehmen

³⁾ F. Wibel, Beiträge zur Kenntniss antiker Bronzen von chemischem Standpunkte. Hamburg 1863. S. 18—53.

kann, nämlich eine Reduction durch organische Substanzen, eine solche gemäss dem *Bucholz'schen* Versuch, und eine solche gemäss der *Erdmann'schen* Beobachtung; die beiden letzten namentlich möchten geeignet sein, die Abscheidung auf das Einfachste und Natürlichste zu erklären.

Wenn demnach aus allen diesen Thatsachen erhellt, dass das metallische Kupfer nicht für gewöhnliche und nur mässig erhöhte Temperaturen, sondern nur bei starker Wärme und auf trockenem Wege disponirt scheint, durch einfache Sauerstoff-Aufnahme das Oxydul zu bilden, so bleibt nur noch zu erwägen, ob nicht die mineralogischen Erscheinungen mit Entschiedenheit für die erstere Möglichkeit sprechen. Es ist bereits gesagt, dass im Gegentheil auch von ihnen nicht wenige unvereinbar mit einer *Oxydations-Theorie* sind. Wir finden häufig Massen von Kupferoxydul auf und zwischen Kupfer ohne jede Spur von Malachit; ich erinnere nur an die prächtigen Stufen von *Cornwall*. Wie will man dies erklären, wenn die Sauerstoff-Quelle in den Tagewässern gegeben sein soll, die doch ungleich reicher an freier wie gebundener Kohlensäure sind und also bei der grossen Neigung des Metalles zur Carbonat-Bildung jedenfalls eine solche bewirken würden? Auch dürfte man bei jener Entstehungsweise des Oxyduls stets einen weit gleichmässigeren Ueberzug über dem Metall erwarten, als ihn grade jene Stufen zeigen, die wie viele andere eine mehr oder minder innige Durchwachsung beider Substanzen offenbaren. Dass aber der Uebergang des Kupfers in Carbonat durchaus nicht nothwendig die Zwischenbildung von Oxydul erfordert, geht aus vielfachen Beobachtungen unmittelbarer Uebereinanderlagerung hervor, ganz abgesehen davon, dass die Carbonat-Massen unserer Lagerstätten, sobald sie in einigermaassen grösserer Menge zugegen sind, entschieden nicht einen solch' neuen Ursprung haben. Endlich aber ist eine gewiss auffallende Thatsache, dass man bis jetzt, einen einzigen Fall ausgenommen, keine Pseudomorphosen des Oxyduls nach Kupfer gefunden hat, die doch jener Annahme gemäss so einfach entstehen könnten.

Ein *Reductionsprocess* also soll die Bildung des Rothkupfererzes besser erklären. Welcher Art kann derselbe füglich sein? Vergegenwärtigen wir uns, um diese Frage zu beantworten, den Zustand innerhalb der Erzlagerstätten nach Abscheidung des Kupfers (denn dass das Oxydul an allen palaeogenen Fundstätten des Metalles zeitlich *nach* diesem entstand, ist unzweifelhaft), so sehen wir

leicht, dass hier sehr verschiedene Verhältnisse eingetreten sein müssen. Die ursprünglich vorhandenen Mengen des Kupfervitriols und der Eisenoxydulhaltenden Substanz verringerten sich; bald mochte mehr von der ersteren und weniger von der letzteren noch zugegen sein, bald das Umgekehrte stattfinden. Sodann aber musste die ursprüngliche Temperatur der Lagerstätte und dadurch die Intensität der Prozesse allmählig abnehmen. Wenn wir nun tatsächlich wissen, dass Eisenoxydul das Kupferoxyd bei niederen Temperaturen zu Kupferoxydul reducirt, und ebenso mit gewiss unbestrittenem Rechte aus den Versuchen des zweiten Abschnitts entnehmen dürfen, dass auch bei höheren Wärmegraden dessen Bildung neben oder nach der des Kupfers erfolgt, zumal bei vorwiegend gegenwärtigem Kupfersalz (vgl. die dort entstandenen sog. Ziegelerze), so ergibt sich fast mit Nothwendigkeit, dass sich überall, wo Kupfer nach unserer Theorie gebildet worden, zeitlich später auch Kupferoxydul abscheiden müsse. Nur wenn die Intensität des ersteren Processes so gross gewesen, dass die vorhandenen Lösungen bei der Reduction zu Metall und Eisenoxyd völlig verzehrt wurden, konnte eine Bildung von Kupferoxydul ganz ausbleiben; der *Lake Superior* bietet hierfür ein annäherndes Beispiel. Umgekehrt musste da, wo eine langsamere Zersetzung der Primitiv-Lösungen Statt hatte, während welcher also die Temperatur abnahm, und wo zugleich die Menge des Eisenoxyduls eine geringere war, ein Zeitpunkt eintreten, in dem unmittelbar auf die Abscheidung des Kupfers diejenige von Kupferoxydul folgte. War das Eisenoxydul in beträchtlich kleinerer Verhältnissmenge vorhanden, so mussten sich, wenn sonst die Bedingungen dafür gegeben waren, die Carbonate, Silicate und andere Salze des unreducirten Kupferoxyds aus dem Vitriol bilden. Daraus erklärt sich in der vortrefflichsten Weise, warum wir im Allgemeinen an den Fundstätten dieser Verbindungen neben dem Metall das Kupferoxydul als eine zeitlich wie räumlich zwischenliegende Bildung antreffen. Die Lagerstätten von *Bogowsk*, *Cornwall* u. a. O., wo die Oxydsalze zurücktreten, gelangen so in einen gewissen genetischen Zusammenhang mit den Lagerstätten von *Gumeschweskoj*, *Nischne-Tagilsk*, *Ungarn* und *Siebenbürgen*, *Kausen*, *Rheinbreitbach*, *Mexico*, *Australien* etc., wo dieselben eine grössere Rolle spielen, indem sie ein Bild des graduellen Unterschiedes des Eisenoxydul-Restes geben.

Es bedarf in der That, wie ich glaube, keiner weiteren Ausführung über die völlige Uebereinstimmung dieser Ansicht mit den

natürlichen Beobachtungen; die Ueberlagerung des Kupfers durch das Oxydul, die auch dem Entstehen des letzteren entsprechende Gegenwart von Eisenoxyd und was sonst an Einzelheiten zu erwägen bleibt, wird ohne irgend welches Bedenken aus ihr zu erklären sein. Das Material hiezu ist in dem dritten Abschnitte ausführlich enthalten, und ich will hier nur noch hinzufügen, dass für die palaeogenen Lagerstätten *Fr. Ulrich* der einzige Forscher ist, der eine Bildung des Rothkupfererzes durch Reduction mittels Eisenoxydul deutlich ausgesprochen hat (*Hahnenklee bei Clausthal*)⁴⁾.

Grade unsere experimentellen Thatsachen führen indess auf eine zweite mögliche Entstehungsweise des Rothkupfererzes in höherer Temperatur, welche geeignet scheint, einige nach der ersten schwieriger verständliche Erscheinungen leichter begreiflich zu machen. Die S. 131 erwähnte Stufe von *Mexico* zeigt das Erz in so gleichmässig dünnem Ueberzuge des Metalles, welches doch in der breccienartigen Verwachsung mit den anderen Substanzen eine schnelle Abscheidung anzudeuten scheint, dass man vielleicht einen noch engeren Zusammenhang zwischen Kupfer und Oxydul annehmen will, als ihn die obige Theorie bietet. Für solche Fälle erinnere ich daran, dass metallisches Kupfer mit Kupfervitriol unter bekannten Umständen in Berührung eine Zersetzung bewirkt, deren eines Hauptproduct das Kupferoxydul ist (S. 54); es kann daher wohl auch auf diesem Wege das letztere entstehen und zwar, weil das primäre Metall Theil daran nimmt, in einer an pseudomorphotische Umwandlung grenzenden Art von Umbüllung. Dann ist es auch im strengeren Sinne wirklich ein „*secundäres*“ Mineral des Kupfers.

B. Das primäre Rothkupfererz.

Wenn an den Lagerstätten, wo Kupfer und Rothkupfererz zusammen vorkommen, die Oxydationstheorie durchaus unannehmbar gegenüber der Eisenoxydul-Theorie erschien, so ist dieselbe an denjenigen Fundorten, welche nur Rothkupfererz und *secundäres* Kupfer zeigen, an und für sich gradezu unmöglich. Denn es wäre eine neue ganz ungerechtfertigte Hypothese, hier ursprünglich vorhandenes Kupfer anzunehmen, aus dessen völliger Oxydation das

⁴⁾ F. Ulrich in Leonhard und Bronn N. J. 1859 S. 322: „Rothkupfererz steht Malachit und Lasur gegenüber jedenfalls auf der Seite der Reduction.“

Oxydul hervorgegangen sei. Somit stellt sich hier die absolute Nothwendigkeit einer anderen Theorie ein.

Was man sonst über Kupferoxydul-Bildung ausgesprochen findet, sei es eine organische Reduction (*Bischof*), sei es eine Bildung ähnlich dem *Bucholz'schen Versuch* (*R. Ludwig*), ist theils der Voraussetzung metallischen Kupfers wegen unstatthaft, theils von weit geringerer Wahrscheinlichkeit, als das folgende. *A. Knop*⁵⁾ hält zuvörderst eine Entstehung durch unvollständige Oxydation des Kupferglanzes für möglich, wogegen wenig einzuwenden sein möchte. Allein er selbst findet ebenfalls eine Bildung auf dem Wege der Reduction wässriger Lösungen für noch häufiger indicirt, und gelangt so zu der Aufstellung der *Eisenoxydul-Theorie*, deren eigentlicher Schöpfer hinsichtlich des Rothkupfererzes er genannt werden kann. In der That muss diese sich sofort als die *einzig mögliche* ergeben, sobald man weiss, dass an den Lagerstätten des primären Rothkupfererzes dieselben substantiellen Bedingungen herrschten, wie wir sie oben für die Fundstätten des Kupfers und secundären Rothkupfererzes fanden, und sobald man die leichte Reducirbarkeit der Kupferoxydsalze durch Eisenoxydul thatsächlich erfahren hat. Es tritt hier nur eine Special-Bedingung auf, nämlich dass bei den primären Rothkupfererz-Lagerstätten keine *be- trächtlich* höhere Temperatur geherrscht habe, da sonst metallisches Kupfer hätte entstehen müssen; aber auch diese Bedingung wird man erfüllt sehen. So wie überall die primitive Gegenwart von kiesigen Erzen nachweisbar ist, ebenso documentirt sich in der Einfachheit der Zersetzungsproducte des Nebengesteins (Quarz, Thon, Letten etc.) und in dem meist massenhaften Auftreten von Kupferoxyd-Carbonaten, Silicaten etc. die geringere Intensität des Processes. Und die reducirende Thätigkeit des Eisenoxyduls geht wie immer aus der steten Gegenwart des (meist ungebundenen) Eisenoxyds (ganz besonders in der so sprechenden Vereinigung als *Ziegelerz*) und der nicht seltenen Begleitung der Erze durch Silber und Gold deutlich hervor. Dass aber dennoch auch an diesen Lagerstätten eine *etwas* höhere Temperatur den Process beschleunigt habe, möchte eben aus dem Auftreten der Kupferoxyd-Salze zu entnehmen sein, da bei den mittleren Temperaturen heutiger Zeit ein Zusammentreffen des Kupfervitriols mit Carbonaten und Silicaten die Bildung nur von basischen Kupferoxyd-Sulfaten veranlasst haben

⁵⁾ *A. Knop* in *Leonhard und Bronn N. J.* 1861. S. 520, 31, 36, 38, 40, 41.

würde (s. oben S. 40 ff.); und dass bisweilen zugleich ein höherer Druck thätig war, möchte aus dem diesen Fundorten eigenthümlichen Vorkommen von Kupferlasur hervorgehen, dessen künstliche Darstellung bisher lediglich durch Anwendung höheren Druckes gelungen ist.⁶⁾

Von den Lagerstätten des primären Rothkupfererzes sind nur diejenigen, welche zugleich Fundorte secundären Kupfers waren, bereits oben besprochen; so die Gänge von *Klein-Namaqualand* und *Damaraland* in *Süd-Africa* (S. 128) von *Landu* in *Bengalen* (S. 131), von *Graslitz* in *Böhmen* (S. 125), und auch die geringen Umwandlungen der grossen Kiesstöcke vom *Rammelsberg* und *Fahlun*, an denen ebenfalls Kupfer hie und da neugebildet worden.

Die hervorragendsten Beispiele jedoch sind erst hier zu nennen, nämlich die berühmten Lager von *Chessy* bei *Lyon* und der *permischen Formation Russlands*.

Die ersteren zeigen trotz ihres Erzreichthums so einfache Verhältnisse in genetischer Hinsicht, dass ich mich mit dem Hinweise auf einige Abhandlungen über dieselben begnügen kann, aus denen die vollständigste Uebereinstimmung mit unserer Theorie sofort erhellt⁷⁾. Metallisches Kupfer habe ich, trotz der Angaben in einigen mineralogischen Lehrbüchern (*Leonhard, Hausmann* u. A.), nirgends erwähnt gefunden; dagegen ist Gold im dortigen Schwefelkies nachgewiesen. In *Russland*, wo das Rothkupfererz gegenüber Malachit, Lasur und Riesekupfer im Kupfersandstein zurücktritt, ist eine engere Beziehung zwischen den organischen Resten und den Erzen deutlich sichtbar; es scheinen dieselben eine Concentration letzterer bewirkt zu haben⁸⁾. Wenn hier deshalb eine organische Reduction naheliegend erscheint, so muss man sich doch vergegenwärtigen, dass auch an diesen Orten der Ursprung aus kiesigen Erzen einerseits und die Gegenwart des Eisenoxys andererseits allgemein beobachtet ist.

⁶⁾ Debray in *Liebig und Kopp, Jahresbericht* 1859 S. 214.

Die Angabe von R. Ludwig (a. a. O. S. 165), dass Dr. Senft Lasur bereitet habe, indem er Kupfer in Ammoniaksalze enthaltenden Substanzen oxydiren liess, muss erst näher bestätigt werden.

⁷⁾ Cordier in *Leonhard, Miner. Taschenb.* 1823. S. 217. J. A. Raby in *Leonhard und Bronn N. J.* 1835 S. 487. F. v. Alberti, *Beit.* etc. 1834 S. 288.

⁸⁾ Wangenheim v. Qualen in *Verhandl. d. k. miner. Ges. in St. Petersburg* 1844. S. 31 ff und *Bull. de la soc. des nat. de Moscou* 1862 II S. 613 ff. E. Hofmann in *Ztschr. Deutsch. Geol. Ges. Berlin* 1851 VI S. 517. R. Ludwig a. a. O. S. 30 f. u. 166.

An den von *Alberti* (a. a. O. S. 204, 210, 288) noch angeführten Fundorten der *Trias*-Schichten ist das übrigens sehr untergeordnete *Rothkupfererz* ebenso höchst wahrscheinlich durch *Eisenoxydul* gebildet, wie auf *Helgoland*, wo es zusammen mit *Kupfer* vorkommt und daher schon früher (S. 132) besprochen werden musste.

C. Das *Rothkupfererz* an *Pseudomorphosen*.

Wie für die Entstehung des *Rothkupfererzes* überhaupt, so besonders für die Entscheidung über die *Oxydationstheorie* von grosser Bedeutung wäre das Auftreten des *Erzes* als *Umwandlungsproduct* an *Pseudomorphosen*.

Es ist aber bereits auf die grosse Seltenheit solcher *Pseudomorphosen* als auf einen gewichtigen Einwand gegen die *Oxydation* hingewiesen; denn wenn das *Oxydul* aus dem Metall durch einfache *Sauerstoff-Aufnahme* hervorging, so ist die Bildung einer *Pseudomorphose* im eigentlichen Sinne sehr leicht verständlich; wenn aber bloss eine spätere Abscheidung des *Oxyduls* aus einer umgebenden Lösung statt hatte, so konnte nur eine im besten Falle recht regelmässige *Perimorphose* entstehen. Zu den letzteren gehören alle die *Stufen* derber und krystallinischer *Structur*, welche *Kupfer* von *Rothkupfererz* umschlossen zeigen und bisher als strikter Beweis für die *Oxydation* galten. Nur da aber, wo eine Erhaltung der Form sichtbar ist, kann von einem ernstesten Schwanken zwischen beiden Entstehungswegen die Rede sein.

Nachdem bisher keine *Pseudomorphose* von *Rothkupfererz* nach *Kupfer* bekannt gewesen war, beschreibt neuerdings *Blum*⁹⁾ eine solche von *Rheinbreitbach*, mit dem Bemerken, dass „hier nicht im Geringsten mehr an dem Vorkommen einer *Umwandlungspseudomorphose* von *Rothkupfererz* nach *Kupfer* gezweifelt werden kann.“ Die Thatsache zugegeben, obschon mir dieselbe aus der Beschreibung nicht sicher hervorgeht, handelt es sich um die Erklärung. *Blum* nimmt „Aufnahme von *Sauerstoff*“, also die einfache *Oxydationstheorie* an, und, indem er dabei fühlt, dass die Seltenheit der Erscheinung etwas Räthselhaftes bieten würde, führt er diese auf die bei der *Umwandlung* nothwendige *Raumvergrösserung* zurück, welche eine *Zerstörung* der Form bewirke. Dagegen

⁹⁾ J. R. *Blum* *Pseudomorphosen* III. Nachtr. S. 31.

habe ich nur daran zu erinnern, dass wir Pseudomorphosen kennen, bei denen eine weit stärkere Ausdehnung stattfand, und die dennoch zahlreich vorkommen, z. B. die von *Malachit* nach *Rothkupfererz*¹⁰⁾. Es liegt also jener Seltenheit offenbar ein anderer Umstand zu Grunde, und zwar der selten eintretender Verhältnisse. Am besten aber entspricht Diesem die Auffassung obiger Pseudomorphose als Perimorphose; ist dieselbe indess wirklich unzulässig, so mag jene etwa auf dem Wege der Wechselwirkung des primären Kupfers mit der umgebenden Kupfersalz-Lösung (S. 54 ff.) entstanden sein, zumal der Fundort dies gestattet (S. 135).

Alle sonst beobachteten Pseudomorphosen, an denen *Kupferoxydul* mit secundärem Charakter erscheint, sprechen auf das Entschiedenste für die *Eisenoxydul-Theorie*. Wenn auf dem secundär aus *Rothkupfererz* entstandenen Kupfer wiederum *Rothkupfererz* in Krystallen oder als Ueberzug sitzt, wie an den Pseudomorphosen von *Damaraland* und *Cornwall* (S. 139), so ist dasselbe sicher von gleicher Entstehungsweise mit dem primären Erze, d. h., wie wir wissen, durch *Eisenoxydul-Zutritt* reducirt. Dieser konnte ja sogar die Bildung des secundären Kupfers selbst veranlassen! — Einen noch bedeutungsvolleren Zusammenhang offenbaren die Pseudomorphosen von *Brauneisenstein* und *Stilpnosiderit* nach *Rothkupfererz*. (S. 140). Indem an die ursprünglich durch *Eisenoxydul* gebildeten *Rothkupfererz*-Krystalle neues *Eisenoxydul*-Carbonat in Lösung trat, wurde, falls an dem Orte eine höhere Temperatur und Mangel an Sauerstoff-haltigem Wasser herrschte, das *Kupferoxydul* zu Metall reducirt, das *Eisenoxydul* zu Oxyd oxydirt, welches sich als Kruste über das secundäre Kupfer legte. Drang sodann die Flüssigkeit ins Innere, so laugte sie dasselbe noch mehr aus, führte etwa gelöstes Kupfersalz nach Aussen und bewirkte dadurch, dass nun die *Eisenoxydul-Lösung* aufs Neue mit jener in Berührung kam, eine abermalige Reduction zu *Rothkupfererz*, welches sich in

10) Eine kleine Rechnung zum Beleg! Mit Annahme

	Cu	Cu ₂ O	Malachit
der Atomgewichte	31,68	71,36	110,36
und der spec. Gewichte	8,7	5,75	3,8
berechnen sich die Atomvolumina	3,64	12,41	29,0

Es werden demgemäss bei der Umwandlung geben:

12,41 Voll. Cu ₂ O	29 Voll. Malachit	7,28 Voll. Cu	12,41 Voll. Cu ₂ O
100	234	100	170

woraus eine Volumzunahme für Malachit = 134%, für Cu₂ O = 70% folgt.

kleinen Krystallen auf dem Eisenoxyd absetzte. Dies sind die Erscheinungen an den Pseudomorphosen von *Kausen* im *Westerwald*. War dagegen an dem Orte keine höhere Temperatur wirksam, so musste die Reduction zu Metall ausbleiben, das Eisenoxyd bildete sich allmählig durch Absorption freien Sauerstoffs aus den Wassern, deren Kohlensäure-Gehalt zugleich das Rothkupfererz in Carbonat umwandelte, letzteres zum Theil wegführte und dadurch ein wirkliches Verdrängen des Oxyduls durch das Eisenoxyd ermöglichte. Dies zeigen die Pseudomorphosen von *Chessy* bei *Lyon*, welche von Stilpnosiderit umhüllt, kein Kupfer, aber Malachit oder Hohlräume im Innern und bisweilen Kupferlasur auf der äussern Oxyd-Hülle enthalten. Es ist gewiss eine schöne Bestätigung für unsere Theorie, dass die scheinbar so gleichen Pseudomorphosen dennoch allen Bedingungen des Ortes so genau entsprechen.

Dass aus dem Rothkupfererz durch Aufnahme anderer Bestandtheile neue Pseudomorphosen hervorgehen können, versteht sich von selbst (Melakonit, Malachit, Lasur, Atakamit nach Rothkupfer); sie sind aber für uns ohne Bedeutung.

Aus den hiemit abgeschlossenen Untersuchungen über das Rothkupfererz geht hinsichtlich seiner Bildungsweise hervor, dass

1) das natürliche Rothkupfererz durch Reduction von Kupferoxyd-Salzen mittels Eisenoxydul sei es in niedriger, sei es in höherer Temperatur entstanden ist, in welchem letzteren Falle aber zuvor metallisches Kupfer abgeschieden wurde, wenn nicht von Vornherein das Kupfersalz in überwiegender Menge zugegen war;

2) unter Umständen auch die directe Wechschwirkung zwischen dem bereits gefällten Kupfer und der noch ungereducirten Kupfervitriollösung bei höherer Temperatur die Bildung des Rothkupfererzes veranlassen kann.

Auf diese Weise stellt sich der innigste genetische Zusammenhang zwischen dem Gediengen-Kupfer und dem Rothkupfererz her, wie er dem Auftreten beider Substanzen im Mineralreich, wo immer wir ihnen begegnen, unmittelbar entnommen werden kann. Wenige besondere Fälle ausgenommen, sind das Gediengen-Kupfer und das Rothkupfererz überall durch die reducirende Thätigkeit des Eisenoxyduls aus den ursprünglichen Kupferoxyd-Salz-Lösungen gebildet worden.

kleinen Krystallen auf dem Eisenoxyd absetzte. Dies sind die Erscheinungen an den Pseudomorphosen von Karsen im Westerwald. War dagegen an dem Orte keine höhere Temperatur wirksam, so musste die Reduktion zu Metall ausbleiben, das Eisenoxyd bildete sich allmählig durch Absorption freien Sauerstoffs aus den Wassern, deren Kohlensäure-Gehalt zugleich das Rothkupfererz in Carbonat umzuwandeln half. Letzteres zum Theil weggeführt und dadurch ein wirkliches Verhängen des Oxyduls durch das Eisenoxyd ermöglichte. Dies zeigen die Pseudomorphosen von Chessy bei Lyon, welche von Stibioconiderit umhüllt sind. **V. Die Kupferoxyd-Salze.**

Bei der ausserordentlichen Mannichfaltigkeit der das Kupfer und Rothkupfererz begleitenden Kupferoxyd-Salze kann mir natürlich nichts ferner liegen, als hier eine auch nur annähernd erschöpfende genetische Entwicklung derselben zu geben. Lediglich insoweit sie mit den bisherigen Betrachtungen in einem gewissen Zusammenhange stehen, veranlassen sie zu einigen Bemerkungen.

Ihre Constitution wie ihr Vorkommen in den obersten Teufen der Kupfererz-Lagerstätten im Allgemeinen beweisen auf das Ueberzeugendste die bei der Umwandlung der primitiven Erze thätige *Oxydation unter Mitwirkung wässeriger Flüssigkeiten*. Ihrer speciellen Beschaffenheit nach lassen sie sich in drei Gruppen theilen, deren jede eine bestimmte Reihe von Salzen umfasst, nämlich 1) solche, welche den Ursprung aus kiesigen Erzen, 2) diejenigen, welche die Herstellung schwefelsaurer Lösungen und 3) solche, welche die Wechselersetzung dieser Lösungen mit dem Nebengestein oder andern in Lösung versetzten Ingredienzien zu bezeugen geeignet sind.

Salze, wie der *Burait* und *Aurichalcit* (Chessy, Ungarn, Loktewsk im Altai und Toscana) und wie der *Linarit* und *Caledonit* (von Rézbánya) weisen durch ihren Gehalt an Zink und Blei auf die Abstammung aus kiesigen Erzen. Das Gleiche thun die verschiedenen *Arseniate*, welche in Cornwall, in Ungarn und am Ural in zum Theil prächtigen Krystallisationen gefunden werden. Dass der Phosphor der *Phosphate*, die in so grosser

¹⁾ Es sei hier bemerkt, dass Debray aus den gewöhnlichen Fällungen des arsensauren und phosphorsauren Kupferoxyds prächtige Krystalle von Olivenit und Libethenit erhielt, indem er jene mit Wasser auf 250—270° erhitzte.

Mannichfaltigkeit in *Cornwall*, *Ungarn*, *Nischne-Tagilsk* am *Ural* und besonders bei *Rheinbreitbach* vorkommen, ebenso seinen Ursprung in jenen Erzen hat, möchte zu vermuthen sein, obschon sein mehr lokales Auftreten, grade wie bei den *Vanadinaten* (*Volborthit* in *Russland*) und den *Uran-Kupfer-Verbindungen* (*Chalkolith* vorzüglich in *Cornwall*), dagegen zu sprechen scheint. Denn dass wir auch lokalen Einflüssen eine Bedeutung bei der Ableitung der Kupfersalze zuerkennen müssen, belegt in dem schönsten Beispiele der *Atakamit*, welcher in seinem freilich zugleich massenhaften Auftreten fast allein auf die Westküste *Süd-Amerika's* beschränkt ist.

Die ehemalige Existenz Schwefelsaurer Lösungen zunächst des Kupferoxyds wird durch das Vorhandensein *basischer Kupferoxyd-Sulfate* so gut wie sicher dargethan. Zu ihnen gehören vor Allem der *Brochantit* und der *Lettsomit*, auf deren Bedeutung schon früher (S. 67) hingewiesen wurde. Wenn ihre Seltenheit die Allgemeinheit jener Thatsache zu beeinträchtigen scheint, so muss man bedenken, dass ja ihre Bildung überhaupt nur an solchen Orten möglich war, wo der Zersetzungsprocess kein sehr energischer gewesen, sei es weil nicht viel Eisenoxydul überschüssig, sei es weil die Temperatur niedriger war, und wo in Folge dessen nicht alle Kupferoxyd-Lösung reducirt worden. Ausserdem aber möchte, wie Dies gerade aus neueren Untersuchungen hervorgeht, eine genauere Durchforschung der Lagerstätten auch zu häufigerer Beobachtung der Sulfate führen. Bis jetzt sind dieselben zu *Gumeschewskoi* und *Nischne-Tagilsk* am *Ural*, *Rézbánya* in *Ungarn*, *Moldawa* im *Banat*, in *Mexico* u. a. O. gefunden. Ihre Bildung selbst ist leicht verständlich. Dass Kupfervitriol-Lösung bei unvollständigem Zusatz von gelösten Carbonaten, oder in Berührung mit festem Carbonat- und Silicat-Gestein in gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur (100° C.) basische Sulfate liefert, ist theils lange bekannt, theils oben (S. 40 ff.) nachgewiesen worden, und gibt zugleich einen Grund mehr gegen die gewöhnliche Annahme der Kupfercarbonat-Bildung. Aber die Constitution jener Sulfate weicht von der des *Brochantit's* wesentlich ab, und es ist wiederum bezeichnend, dass dessen *einzige sichere* Nachbildung auf künstlichem Wege (S. 43) nur bei höherer Temperatur und höherem Drucke gelungen ist. Die mit der Entstehung der Sulfate verknüpfte Zersetzung des Nebengesteins offenbart sich deutlich in dem Thonerde-Gehalt des *Lettsomit's*.

Den vereinten Beleg für ursprüngliches Gelöstsein und für die Wechselersetzung mit den Nebengesteinen oder den hinzugeföhrten Lösungen anderer Salze bieten die *Carbonate* und *Silicate* des Kupferoxyd's. Unter den *Carbonaten* sind in dieser Beziehung zunächst die bereits genannten *Burait* und *Aurichalcit* hervorzuheben, weil einerseits das Kupferoxyd und Zinkoxyd in ihnen auf die kiesigen Erze und deren Verwandlung in die betreffenden Sulfate und andererseits die Kohlensäure nebst dem Kalk auf die Fällung letzterer durch Kalkstein hinweisen. Was im Uebrigen die Entstehung der *Carbonate* (*Malachit* und *Lasur*) betrifft, so ist schon mehrfach davon die Rede gewesen. Man hat dieselbe allgemein auf die einfache Thätigkeit Sauerstoff- und Kohlensäure-haltiger Fagewasser unter gewöhnlichen Verhältnissen zurückführen wollen, oder höchstens für Lagerstätten wie *Chessy* einen besonderen Zutritt gelöster *Bicarbonate* zugelassen. Es scheint dies jedoch nicht der Natur entsprechend. Denn wie soeben bemerkt, wird, falls der Zufluss des *Carbonats* nicht plötzlich und in überwiegender Menge erfolgt, gar kein Kupfer-*Carbonat*, sondern ein basisches Kupfer-Sulfat gefällt, so lange die Temperatur eine nur mässig erhöhte und der Druck wenig verschieden ist. Dagegen hat uns *Sénarmont*²⁾ gelehrt, dass bei 160—225° in zugeschmolzenen Röhren *Malachit* entsteht, sowohl auf Zusatz von Natronbicarbonat als bei Berührung der Kupferlösung mit Kalkspath. Wo also der Typus einer Erzlagerstätte auf die Bildung des *Malachits* mittels des *Carbonat*-haltigen Nebengesteins hinweist, muss man mit grosser Wahrscheinlichkeit auf ehemals andere physikalische Verhältnisse schliessen. (*Ural'sche Lagerstätten, Chessy, Bengalen, Australien*). Es ist damit freilich nicht gesagt, dass grade eine sehr hohe Wärme herrschen musste, denn dies würde unseren früheren Bemerkungen über *Chessy* widersprechen; allein dass eine mässig höhere Temperatur auch hier wohl wirksam sein konnte, lässt sich mit den Erscheinungen recht gut vereinigen, und dass ein höherer Druck gradezu wahrscheinlich ist, wurde bereits oben (S. 167) dem Vorkommen der *Kupferlasur* zu Grunde gelegt. Wenn demnach das massigere Auftreten von Kupferoxyd-*Carbonaten* entschieden auf eine Bildung in höherer Temperatur und bei gesteigertem Drucke hindeutet, so ist selbstverständlich das weit häufigere Erscheinen derselben in Form dünner Ueberzüge und Anflüge auf Kupfererzen lediglich der

²⁾ H. de Sénarmont in Ann. de chim. et phys. 1851. [3]. XXXII. S. 1544.

neogenen Einwirkung Kohlensäure-haltiger Tagewasser zuzuschreiben, und die Fehlschlüsse, die man bisher hinsichtlich der Genesis der Carbonate zumeist gezogen findet, beruhen nur darauf, dass man den Unterschied der Menge ganz unberücksichtigt liess. — Mit den Carbonaten räumlich oft auf das innigste verbunden, werden auch die *Silicate* eine ähnliche zwiefache Entstehungsweise besitzen. Zahlreiche Beispiele sprechen für die Bildung gewisser Varietäten (z. B. der kupferhaltigen Allophane) durch einfache Zersetzung von Kupferlösung mit Alkali-Silicat bei gewöhnlichen Verhältnissen. Aber auch bei ihnen deutet Constitution und Vorkommen anderer und bestimmter charakterisirter Varietäten auf ein Entstehen unter aussergewöhnlichen Temperatur- und Druckverhältnissen hin. Von einer gewissen bereits S. 70 hervorgehobenen Bedeutung ist ihr nicht seltener Gehalt an *Eisenoxyd*, der selbst in grösserer Menge auftritt und dann das sogen. Kupferpecherz bildet; während ebenso die *Kupferoxyd-Salze* der ersten Gruppe (Arseniate, Phosphate) ihr gleichzeitiges Entstehen mit den beiden Vitriolen durch die oft bemerkbare Beimengung von *Eisenoxydul* zu verrathen scheinen.

Nach Allem Dem bieten also auch das Vorkommen, die Zusammensetzung und die aus experimentellen Thatsachen unbekannten Bildungsweisen der auf den Kupfererzlagerstätten beobachteten *Kupferoxyd-Salze* die mannichfaltigsten Belege zu den im Verlaufe der Betrachtungen aufgestellten Ansichten, und verringern dadurch noch mehr, was von hypothetischem Charakter an denselben noch haften sollte.

ein Axiom die Grundlage unserer Betrachtungen wurde, so hat grade der weitere Gang derselben dessen Richtigkeit mit Evidenz ergeben; es ist unzweifelhaft, dass überall, wo wir Kupfer-Kerbindungen auf primärer Lagerstätte antreffen, die Schwefel-Erze des Metalles die primitiv-Gebilde sind. Es mag hierin vielleicht noch die genauere Präcision erlaubt sein, dass der Kupfer-Kies das eigentliche *Primitiv-Erz* ist. So theilen sich denn von Vorneherein die Kupfererz-Lagerstätten in die zwei grossen Gruppen der primitiven und der metamorphen; die primitiven Lagerstätten zeigen einen fast ausschliesslichen Gehalt von kiesigen Erzen mit

¹) Die wenigen Ausnahmen, wo Dies nicht direkt und mit Sicherheit nachzuweisen war, sind hinsichtlich des gediegenen Kupfers das Vorkommen von Helgoland und von Zwickau gewesen, einige leicht verständliche Fälle abgerechnet.

VI.

Die Kupfererz-Lagerstätten.

Schluss.

Wir sind mit unseren Untersuchungen zum Schlusse gelangt! Manche Erscheinung der Natur hat darin eine befriedigende Erklärung gefunden, manche musste weiteren Forschungen zur Lösung überlassen bleiben. Was an sicheren Ergebnissen gewonnen worden, sei in folgender allgemeiner Darstellung zu schildern gestattet.

Wie wir unter den Gesteinen unserer Erdrinde primitive und metamorphische Gebilde unterscheiden, so müssen auch die mannigfaltigen Verbindungen metallischer und nichtmetallischer Grundstoffe ihrer Constitution wie ihrem Vorkommen nach eine derartige Sonderung erfahren. Unter diesen sind es vor Allem die Verbindungen des *Kupfers*, welche in der deutlichsten Weise mit einem solch' zwiefachen Charakter behaftet sind. Wenn auf S. 1 ein Axiom die Grundlage unserer Betrachtungen wurde, so hat grade der weitere Gang derselben dessen Richtigkeit mit Evidenz ergeben; es ist unzweifelhaft, dass *überall, wo wir Kupfer-Verbindungen auf primärer Lagerstätte antreffen, die Schwefel-Erze des Metalles die Primitiv-Gebilde* sind. Es mag hierin vielleicht noch die genauere Präcision erlaubt sein, dass der *Kupferkies* das eigentliche Primitiv-Erz ist¹⁾. So theilen sich denn von Vornherein die Kupfererz-Lagerstätten in die zwei grossen Gruppen der *primitiven* und der *metamorphen*; die *primitiven* Lagerstätten zeigen einen fast ausschliesslichen Gehalt von kiesigen Erzen mit

¹⁾ Die wenigen Ausnahmen, wo Dies nicht direkt und mit Sicherheit nachzuweisen war, sind hinsichtlich des gediegenen Kupfers das Vorkommen von Helgoland und von Zwickau gewesen, einige leicht verständliche Fälle abgerechnet.

ganz untergeordneter Umwandlung (*Rammelsberg, Fahlun*); die metamorphen Lagerstätten führen neben den Primitiv-Erzen in grösserer oder geringerer Menge die Producte der Metamorphose. Welche Umstände nun haben diese letztere veranlasst, auf welchem Wege ist dieselbe erfolgt und welche Processe haben die Entstehung der einzelnen Producte bewirkt?

Dass die Metamorphose in erster Phase mit der Einwirkung von *Wasser* und des in ihm enthaltenen *Sauerstoffs* (neben *Kohlensäure* etc.) begann, ist nach den Gesammt-Erscheinungen unzweifelhaft. Diese Einwirkung aber konnte zu sehr verschiedenen Zeiten unter sehr verschiedenen äusseren Verhältnissen und in sehr verschiedener Menge Statt finden. Je weiter zurück die Zeit dieser Umwandlung liegt, um so abweichender sind im Allgemeinen auch die äusseren Verhältnisse von den heutigen gewesen, und besonders ist es die Mitwirkung von *Wärme*, welche hierbei eine ziemlich scharfe Trennung in *palaeogene* und *neogene* Lagerstätten nothwendig macht. Die sehr oft hervortretende enge Beziehung zwischen den Kupfererzen und den Eruptivgesteinen lässt aber noch eine genauere zeitliche Feststellung als möglich erscheinen, insofern dadurch eine mit dem Hervortreten und der Bildung oder Umwandlung des Muttergesteines *gleichzeitige* Entstehung derselben wahrscheinlich wird. Diese Lagerstätten bezeichnen wir als *syngenetische* im Gegensatz zu den *epigenetischen*, an denen die Metamorphose des Kupferkieses unabhängig von dem Entstehen des Muttergesteins ist. Indem nun schon dieser Unterschied gewissermaassen verschiedene physikalische Verhältnisse bedingt, indem ferner die Menge vorhandenen Primitiverzes und die Menge hinzutretenden Wassers sehr variabel sein konnte, so mussten die Resultate der Umwandlung nach Art und Menge sehr abweichende werden. Bei den *neogenen* Lagerstätten ist gleichfalls eine abermalige Gliederung in zeitlicher Hinsicht so berechtigt als nöthig, insofern ihre Umbildung gradezu erst in unserer heutigen Alluvial-Periode oder aber früher erfolgte; dort ist eine *gleichzeitige* Wechselwirkung grösserer Mengen von Substanzen und eine höhere Wärme gänzlich ausgeschlossen, während hier nur eine gewisse Einschränkung der Temperatur vorausgesetzt wird. Wir unterscheiden also einfach *ältere* und *neuere* neogene Lagerstätten.

Was ist nun der substantielle Erfolg einer unter solchen Umständen stattgehabten Einwirkung des Wassers? Abgesehen von der theilweisen Zersetzung des Kupferkieses in Buntkupfererz,

Kupferglanz, Kupferindig und die aus diesen unmittelbar hervorgehenden Sauerstoff-Verbindungen wird zum grössten Theil (freilich je nach Menge vorhandenen Wassers und Sauerstoffs) eine Vitriolisation des Kiesel, d. h. eine Bildung von schwefelsaurem Kupferoxyd und schwefelsaurem Eisenoxydul vor sich gehen. Die Allgemeingültigkeit dieser Thatsache für alle Lagerstätten, seien dieselben palaeogener oder neogener Natur, ist erwiesen, und grade sie ist es, welche in der zweiten Phase der Umwandlung in gleicher Allgemeinheit die Wechselwirkung zwischen den Vitriolen und dem Nebengestein oder zugeführten Lösungen veranlasste, aus welcher je nach den sonstigen Einflüssen die verschiedenen Substanzen entstanden. Wo grössere Wärme wirkte, ward metallisches Kupfer reducirt, das Gestein stark zersetzt und zu neuen secundären Verbindungen umgestaltet; wo dieselbe nicht sehr abweichend von der heutigen war, fand eine Reduction nur zu Kupferoxydul Statt. Wenn dort nicht alle Kupfersalzlösung zersetzt worden und noch Eisenoxydul vorhanden war, folgte auf die Abscheidung des Kupfers eine solche von Kupferoxydul; wenn hier spätere Verwitterungen gewisser Substanzen Säuren frei machten, so konnte rückwärts aus dem Kupferoxydul das Metall erzeugt werden. Auf diese Weise erhellt also, dass der stoffliche Unterschied der palaeogenen und neogenen Lagerstätten darin liegt, dass auf jenen das Kupfer primär und das Rothkupfererz secundär, auf diesen das Rothkupfererz primär und das Kupfer secundär entstanden ist. Die gleichzeitige Bildung der Kupferoxyd-Salze, die Mengenverhältnisse aller Mineralkörper, die Natur des Nebengesteins müssen bei diesen Processen Eigenthümlichkeiten und Complicationen der Erscheinungen hervorrufen, welche so mannichfaltig sein können, als es verschiedene Lagerstätten gibt. Nachdem mit dem Ende dieser Wechselwirkung die zweite Phase beschlossen, mussten in der dritten Phase die chemischen Wirkungen neu hinzutretender Gewässer und ihres Inhaltes entweder auf die noch übrig gebliebenen Salzlösungen oder auf die Producte der zweiten Phase selbst eintreten. Hier fanden Neubildungen metallischer oder nichtmetallischer Mineralien Statt, denen wir nicht selten als ganz unabhängig von den früheren Processen und deren Bildungen begegnen, hier musste vor Allem die Fortführung der löslichen oder löslich zu machenden Stoffe aus den oberen in die unteren Teufen beginnen, während das Unlösliche (Eisenoxyd) zurückblieb. Zugleich oder im Anschluss hieran machten

sich sodann die gewaltigen mechanischen Wirkungen geltend, welche während der „erratischen“ Periode an so vielen Orten die ausgedehntesten Veränderungen der Oberflächen-Gestalt unserer Erde bewirkten und auch die Kupfererzlagerrstätten zum Theil so tief eingreifend umgestalteten, dass wir erst eine Reconstruction derselben vorzunehmen haben, um ihre ursprüngliche aus den Processen der zweiten Phase hervorgegangene Gestalt kennen zu lernen und durch ihr heutiges Aussehen nicht zu falschen Schlüssen verleitet zu werden.

Uebersieht man mit Berücksichtigung aller dieser Umstände die Reihe von Lagerstätten, an denen Kupfer, Kupferoxydul und Kupferoxyd-Salze vorkommen, so wird man folgende Eintheilung derselben von genetischem Standpunkte vielleicht nicht ganz unwichtig finden, um auf kürzestem Wege die durch die ähnliche Entstehung veranlassten verwandten Erscheinungen zu erkennen. Dass die Uebersicht der Fundorte weder auf Vollständigkeit noch auf absolute Sicherheit Anspruch machen kann, braucht nicht erst hervorgehoben zu werden.

Die metamorphen Kupfererz-Lagerstätten.

Palaeogene Lagerstätten.

Das Kupfer primär; das Kupferoxydul secundär. Die Menge des Kupfers überwiegt. Energische Zersetzung des Nebengesteins. Hohe Temperatur.

I. Syngenetische Lagerstätten.

Umfasst im Allgemeinen die sogen. „Lager“ und „Lagergänge“, in denen zugleich grössere Mengen des Kupferkieses zersetzt wurden.

A. Mit vorwaltend kieseligem Nebengestein.

Zurücktreten der Kupferoxyd-Carbonate.

1. Ohne Rothkupfererz.

Lake Superior, Manassas Cap in Virginien, Neu-Schottland, Turjin'sche Gruben bei Bogoslawsk.

Insel Guldholmen in Norwegen. Faröer (Naalsoë). Brod in St. Gallen. ? Zwickau.

2. Mit Rothkupfererz.

Cornwall. Virneberg bei Rheinbreitbach. Linz am Rhein. Kausen im Westerwald. Reichenbach bei Oberstein. Reichenbach bei Darmstadt.

B. Mit kieseligem und kalkigem Nebengestein.

Im Allgemeinen geringere Kupfer-Mengen, dagegen Hervortreten des Rothkupfererzes und der Carbonate.

Gumeschewskoi und Nischne-Tagilsk im Ural. Schlangen-berg und Kolywan im Altai. Reczk bei Erlau in Ungarn.

Anmerk. Ausserdem gehören hieher die zum Theil gewaltigen Lagerstätten von *Toscana, Cuba, Mexico, Brasilien, Chile, Bolivia, Peru, Japan, China, Australien*, die aber mangelder näherer Kenntniss wegen nicht genauer classificirt werden können.

II. Epigenetische Lagerstätten.

Umfasst im Allgem. die Umwandlung des Kupferkieses auf den „Gängen.“ Geringe Mengen von Primitiverz, oder geringerer und allmählicher Zutritt von Wasser nebst einer wahrscheinlich niedrigeren Temperatur haben hier eine weit beschränkte Metamorphose bedingt. Die verschiedenen Kupfererze halten sich mehr das Gleichgewicht. Als Zersetzungsproducte des Nebengesteins erscheinen weniger neue Silicate, als vielmehr nur Thon, Letten, Kaolin, Quarz etc.

Ungarn und Siebenbürgen. Kupferberg in Schlesien. Freiberg, Schneeberg, Joachimsthal im Erzgebirge. Hasserode, Hahnenklee im Harz. Siegen, Nieder-Delphen, Seelbach, Stadtberge im rhein. Gebirge. Holzappel an der Lahn. Arendal, Røraas in Norwegen. ? Fahlun in Schweden. Helgoland.

Neogene Lagerstätten.

Das Kupferoxydul primär; das Kupfer, wenn überhaupt vorhanden, secundär. Niedrigere oder ganz gewöhnliche Temperatur. Geringe Zersetzung des Nebengesteins.

I. Aeltere Lagerstätten.

Die Umwandlung hat grössere Massen des Primitiverzes betroffen.

Chessy bei Lyon. Permische Formation Russland's. Landu in Bengalen. Klein-Namaqualand und Damaraland in Süd-Africa.

II. Neuere Lagerstätten.

Nur geringe Mengen secundärer Kupfererze.

Dexbach in Nassau (?). Graslitz in Böhmen. Kupfererze des Kupferschiefers im Mansfeld'schen, in Thüringen etc. „Alter Mann“ der Bergwerke.

Anhang.

Als die jüngsten Bildungen schliessen sich hier das Kupfer, Kupferoxydul etc. der *Grubenhölzer* und die Umwandlungsproducte der im Erdboden gelagerten *alten Bronzen*²⁾ an.

Die Gleichheit des Materiales und die grade dadurch schon sehr wahrscheinliche Gleichheit des Processes, welcher in der zweiten Umwandlungsphase die Bildung des Kupfers und Rothkupfererzes bewirkte, ermöglichen eine verhältnissmässig einfache Auffassung der mineralogischen Thatsachen. Wie wir die *Eisenoxydul-Theorie* überall zu stützen gesucht haben, so fanden wir, dass den übrigen Theorien höchstens nur lokale Thätigkeit zugesprochen werden könne. Die organische Theorie ist sogar in allen ihren Belegen als missverstanden zurückgewiesen, die *Suckow'sche* ist ein specieller Fall der Eisenoxydul-Theorie, und die *Knop'sche* Anschauung betrifft nur die neogenen Lagerstätten. Dass unter Umständen eine Abscheidung des Metalles auf *galvanischem Wege* möglich ist, soll nicht geleugnet werden, wie denn z. B. das Kupfer auf zerseztem Speisskobalt von *Bieber* in *Hessen* vielleicht auf diesem Wege entstand, und ebenso wird eine hie und da stattgehabte noch andere Bildungsweise durchaus nicht in Abrede zu stellen sein. Ich erinnere nur an die Möglichkeit einer Reduction der eisenfreien Schwefelkupfer-Erze durch Wasser-Dämpfe zu metallischem Kupfer und Schwefelwasserstoff, wie sie von *Bischof* für Schwefelsilber experimentell nachgewiesen wurde (a. a. O. II, 2067 ff.). Auch kann allerdings da, wo einmal höhere Temperatur herrschte, organische Substanz an der Reduction Theil genommen haben, und nicht unmöglich ist eine Wirkung lokal entwickelter Kohlenwasserstoffe, über welche *W. Müller*³⁾ neuerdings Versuche angestellt hat. Weniger der Wirklichkeit entsprechend ist die vorausgesetzte Gleichheit des Materiales, da wir wissen, dass als Begleiter des

²⁾ Obschon ganz anderer Entstehung als alle übrigen Erzvorkommnisse möchten doch die analogen Erscheinungen an alten Bronzen ihre Ausführung an dieser Stelle rechtfertigen, zumal sie wesentlich denselben Einflüssen wie die sonstigen neueren neogenen Bildungen entspringen. Es soll ja auch metallisches Kupfer neben Kupferoxydul als secundäres Product an ihnen beobachtet sein.

³⁾ W. Müller in Poggendorff Ann. 1861 CXXII. 139.

Kupferkieses viele andere Schwefel-Verbindungen (Blei, Zink etc.) vorkommen, und dass der Kupferkies selbst mit einer Reihe von Metallen und Elementen (Silber, Gold, Platin, Quecksilber, Wismuth, Antimon, Zinn, Arsen, Phosphor, Mangan etc.) verunreinigt ist, die demnach in den Process verwickelt werden. Wir haben im Laufe unserer Untersuchungen gesehen, dass diese Complication der That- sachen nicht nur nicht störend in den Hauptvorgang eingreift, sondern vielmehr geeignet scheint, eine Reihe wichtiger Erscheinungen zu erklären. Im Wesentlichen trennen sich diese lokal vorhandenen Substanzen in die 3 Gruppen der für unsere Processe gleichgül- tigen, der als Reductionsmittel und der als reducirtbares Material daran betheiligten. Wenn die erste Gruppe Veranlassung wird zur Bildung paragenetischer Mineralien (Blei, Zink, Phosphor, Arsen), so haben wir in dem Manganoxydul und in dem Zinn- oxydul schon gelegentlich neue Reductionsmittel neben dem Eisen- oxydul erkannt, welche sogar zur Abscheidung des Kupfers selbst mitwirken können. In Cornwall möchte beispielsweise eine solche Theilnahme des Zinns an der Kupferbildung sehr wahrscheinlich sein, nachdem die chemische Möglichkeit dieser Reduction experi- mentell erwiesen ist (S. 115). 4) Zu der dritten Gruppe endlich rechneten wir eine Anzahl der wichtigsten Metalle, das Quecksilber, Silber, Gold, Platin nebst Wismuth, Tellur, Antimon, Arsen, welche in ihrem metallischen Auftreten neben dem Kupfer eine Wirkung, sei es der vorerwähnten Reductionsmittel, sei es des neugebildeten Kupfers selbst bethätigen. Indem wir nun mit der Verallgemeinerung unseres Ueberblickes überdies auch nahe Be- ziehungen zwischen dem örtlichen Vorkommen und der Art der Lagerstätten (Seifenlager) der wichtigsten dieser Metalle mit dem Kupfer zu erkennen glaubten, schien sich das Gebiet unserer Erkennt- niss plötzlich weit auszudehnen; denn wir empfanden eine gewisse Berechtigung, den Ursprung aller dieser Elemente in dem Kupfer- kies und seinen Begleitern, die Bildung ihres jetzigen Zustandes in der Reduction durch Eisenoxydul zu vermuthen. In wie weit zwischen dieser Vermuthung und der Wirklichkeit eine Ueberein- stimmung besteht, ob das so natürliche Bestreben, bezüglich des Materiales und der schaffenden und umwandelnden Agentien eine einheitliche Grundlage zu gewinnen, ein überhaupt zulässiges ge-

4) Lenssen in Liebig u. Kopp, Jahresb. 1850 S. 182 H. Rose in Poggen- dorf, Ann. 1863. CXX S. 7.

nannt werden kann — Dies müssen gründlichere Untersuchungen feststellen, als die vorliegenden es ihrer Natur nach sein sollten. Ihr Zweck vielmehr ist vollständig erreicht, wenn es annähernd gelungen ist, den Anschauungen, dass

1) *das Gediegen-Kupfer und das Rothkupfererz an weit- aus den meisten Orten durch die Reduction mittels Eisenoxydul und*

2) *in seltenen Fällen das Gediegen-Kupfer secundär aus dem Rothkupfererz, das Rothkupfererz aus der Wechselwirkung zwischen Kupfer und Kupfersalz-Lösung*

entstanden, das Bürgerrecht in der Wissenschaft zu erringen, und wenn von der auf sie gegründeten Theorie der *Metamorphose der Kupfererzlagerstätten* dasjenige Kennzeichen als fehlend bezeichnet werden kann, welches unser grosser Meister, *G. Bischof*, als das Kennzeichen *falscher Theorien* hervorhebt: „dass sie zu *ihrer Stütze stets neuer Hypothesen bedürfen!*“

no good reason for not doing so. It is a matter of
policy, and one which should be decided by the
proper authorities. It is not a matter of
principle.

There is no doubt that the Government is
right in its policy. It is a matter of
policy, and one which should be decided by the
proper authorities.

It is a matter of policy, and one which
should be decided by the proper authorities.
It is not a matter of principle.

There is no doubt that the Government is
right in its policy. It is a matter of
policy, and one which should be decided by the
proper authorities. It is not a matter of
principle.

Wibel, Ferd.

Das Gediegen-Kupfer und das Rothkupfererz (Kupferoxydul) Chemisch-geologische Untersuchungen über deren Bildung und Vorkommen. Ein Beitrag zur Lehre von den Erzlagerstätten

Hamburg 1864

Metall. 122 y

urn:nbn:de:bvb:12-bsb10293426-0